
3 1761 07550889 5





HANDBUCH

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

Prof. Dr. Ahrens, Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict,
Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. von Hagen, Dr. Hecht,
Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Dr. Peters

HERAUSGEGEBEN VON

DR. O. DAMMER.

FÜNF BÄNDE.

V. Band.

MIT 213 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN FIGUREN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1898.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhaltsverzeichniss.

Gespinnstfasern.

Die chemische Technologie der Gespinnstfasern lehrt deren Gewinnung, ferner die Bearbeitung und Veredelung der Gespinnste und Gewebe auf chemischem Wege, die Bleicherei, Färberei und Druckerei.

Geschichtliches (s. auch O. N. Witt, Geschichtlicher Ueberblick über die Entwickelung der Textilgewerbe. Handbuch der chemischen Technologie der Gespinnstfasern [Braunschweig 1888]). Die Anfänge der Textilindustrie sind jenseits der Grenzen der geschichtlichen Zeit zu suchen. Unter den alten Kulturvölkern haben nur die Chinesen eine wirkliche technologische Literatur, und aus ihr geht hervor, dass die Gewinnung des Flachses, der ältesten Spinnfaser dieses Volkes, selbst über die Anfänge der Geschichte der Chinesen hinausreicht, und dass man dort bereits um das Jahr 2650 v. Chr. Geburt angefangen hat, die Seidenraupe zu züchten und ihren Faden zu verarbeiten. China ist das Mutterland dieser edelsten Gespinnstfasern und die Seidenindustrie entwickelte sich in diesem Lande zu hoher Vollkommenheit — man färbte mit Farbstoffen pflanzlichen Ursprungs auf Seide die verschiedensten Farben — und fand später Eingang nach Japan und im 2. Jahrhundert v. Chr. Geburt nach Indien, Kleinasien und Europa.

In Aegypten scheint die Flachsfaser bereits um das Jahr 4000 v. Chr. Geburt gebaut worden zu sein, wenigstens finden sich an den Denkmälern dieses Volkes Zeichen, die eine solche Vermuthung rechtfertigen. In den Mumiengräbern haben sich Leinengewebe von ausserordentlicher Schönheit und Feinheit bis auf die Jetztzeit erhalten. Auch die Färberei war den Aegyptern geläufig. Die Baumwolle trat hier im Jahre 500 v. Chr. Geburt auf, während die echte Seide unbekannt blieb.

Den Indern war die Kultur der wilden Seiden seit den ältesten Zeiten bekannt; die echte Seide dagegen wurde erst um das 2. Jahrhundert v. Chr. aus China eingeführt. Die Verarbeitung der Baumwolle hat man hier früh begonnen, dann die der Jute; der Flachs blieb dagegen unbekannt.

Dasselbe gilt von den Persern. Beide Völker waren im Stande, Gewebe zu färben und in einfachster Weise zu bedrucken, indem sie in Holz geschnitzte Druckmodelle in eine Farbflüssigkeit eintauchten und auf das Gewebe aufdrückten. Unter den Farbstoffen, die überhaupt grösstentheils dem Pflanzenreich entstammten, wurde hier wie auch in China und Aegypten der Indigo am höchsten geschätzt.

Die Wolle war bei den Kulturvölkern Asiens von untergeordneter Bedeutung, da die dortigen Schafracen zur Gewinnung von Wolle ungeeignet sind; dagegen haben die langen Seidenhaare gewisser Ziegenarten Nordindiens, wie der tibetanischen Bergziege, schon frühzeitig Anwendung zur Erzeugung von Cashmirshawls und ähnlichen Geweben gefunden. Die Baumwolle war in allen Ländern Asiens das gewöhnlichste Bekleidungsmaterial.

In Griechenland, dem Ausgangspunkt der europäischen Kultur, wurde seit der ältesten Zeit der Flachs verarbeitet, ihm schloss sich dann bald die Wolle

an; später, etwa im 5. Jahrhundert v. Chr. Geburt, wurde die Baumwolle und im 2. Jahrhundert v. Chr. die Seide aus China eingeführt. Den Werken griechischer Schriftsteller können wir entnehmen, dass die Textilkunst schon damals zu hoher Blüthe, würdig den übrigen Künsten dieses Volkes, gelangte.

Die Römer, welche ihre Kunstfertigkeiten den Griechen grösstentheils entlehnten, nahmen auch hier in gleichem Maasse an der Entwickelung der Textilkunst Theil. Anfangs gab man den einfarbigen Geweben den Vorzug; die Toga des römischen Mannes und das Gewand der Frau, aus Wolle gewebt, war meist einfarbig, lediglich durch den reichen Faltenwurf wirkend. Im Laufe der Zeit tauchten aber auch hier buntgemusterte Gewebe auf, deren Verwendung aber von strengen Gesetzgebern verboten wurde. In der Zeit nach Christi Geburt begann jedoch am römischen Hofe ein unerhörter Luxus sich zu entfalten, das begehrteste Bekleidungsmaterial war die Seide und für sie wurden ungeheure Preise bezahlt. Soll doch unter Aurelian die Seide mit Gold aufgewogen worden sein (Schultze, Gewebemuster früherer Jahrhunderte).

Aus den Notizen einiger alter Schriftsteller, so besonders des Plinius, geht hervor, dass von den Griechen und Römern Eisenvitriol, Kupfervitriol und Alaun zum Beizen und die färbenden Bestandtheile verschiedener Flechten, des Färbeginster, Waid, Färberröthe, Alkanna, Kermes, Galläpfel, Rothholz, Indigo und Purpur zur Färbung ihrer Textilprodukte verwendet wurden. Die überaus werthvolle Purpurfarbe wurde aus zwei Schnecken: Purpura und Buccinum gewonnen. Die Schnecken wurden zerschnitten, mit Salz bestreut, in einem Kessel mit Wasser übergossen und gekocht. Sobald der in den Thieren enthaltene Farbstoff durch das heisse Wasser ausgezogen worden war, wurden die Fleischtheile entfernt und die zu färbenden Stoffe eingelegt. Die glänzende Färbung entwickelte sich erst an der Luft; häufig wurden sie dann noch mit anderen Farbstoffen überfärbt, mitunter auch färbte man die Gewebe vor der Behandlung mit dem Saft der Purpurschnecke. Man erzielte so verschiedene Nuancen. Der Purpur der Alten umfasste alle Farbenschattirungen vom dunkelsten Violett bis zum hellen Violettroth; der kaiserliche Purpur hatte eine tiefdunkle Farbe, die dem Violettblau nahekam. Der Purpur war die bei weitem werthvollste Farbe der Alten, ein Abzeichen der weltlichen und kirchlichen Fürsten.

Die stürmischen, kulturverheerenden Jahrhunderte der Völkerwanderung zerstörten auch die Errungenschaften auf dem Gebiete der Färbekunst. In Kleinasien jedoch, das den Umwälzungen weniger ausgesetzt war, blieb die Färbekunst erhalten und von hier aus verbreitete sie sich später von neuem über Europa. Inzwischen war auch Europa in die Reihe der Seidenproduzenten eingetreten.

Wie oben bemerkt, wurde die Seide bis dahin aus China und auch aus Indien importirt. Diese Länder bewahrten die Gewinnung der Seide als strengstes Geheimniss und belegten die Ausfuhr von Eiern des Seidenschmetterlings mit schweren Strafen.

Unter dem Kaiser Justinian, im Jahre 552, gelang es dennoch zwei Persern, angeblich Mönchen, Eier des Seidenspinners und Samen des zu seiner Ernährung nothwendigen Maulbeerbaums aus China nach Byzanz zu bringen; die Versuche, in Griechenland die Seidenraupe zu züchten, waren von dem schönsten Erfolge begleitet und bald that die einheimische Seidenproduktion der Einfuhr chinesischer Seide starken Abbruch, bis diese im 11. Jahrhundert vorläufig ganz aufhörte.

Von Griechenland aus verbreitete sich der Seidenbau nach Spanien und im 12. Jahrhundert nach Sicilien, Florenz, Bologna, Mailand und Venedig. Venedig, berühmt durch seine Färbereien, trieb den bedeutendsten Seiden- und Farbenhandel, und von hier auch verbreitete sich die Textilindustrie über Westeuropa. Auch Florenz zeichnete sich durch die Leistungsfähigkeit seiner Färbereien aus, von denen man damals 200 in dieser Stadt zählte; einem Florentiner, Rucellai, war es um das Jahr 1300 gelungen, aus einigen Flechten durch die Einwirkung faulenden Harns einen ausgezeichneten Farbstoff zu gewinnen; er gründete den Orseillehandel, der seiner Vaterstadt Florenz ungeheuren Vortheil brachte, bis 1402 auf den neuentdeckten canarischen Inseln eine neue Färbeflechte (Roccella tinctoria) gefunden wurde, die reicher an Farbstoff war.

Ein Wendepunkt in dem Entwickelungsgange der Färberei war die Entdeckung von Amerika. Eine Reihe von Farbstoffen, wie Gelbholz, Blauholz, Rothholz, Brasilienholz, Orlean und besonders Cochenille wurden in grossen Massen nach Europa eingeführt.

Befruchtend auf die Färbekunst wirkte ein in dem Jahre 1548 von Gioanventura Rosetti unter dem Pseudonym „Plictho“ in Venedig herausgegebenes

Werk, das eine recht vollständige Sammlung der besten Färberezepte der damaligen Zeit bildete und sehr zur Verbreitung der Färberei in anderen Ländern beitrug.

In Frankreich begann im 14. und 15. Jahrhundert durch Einwanderung italienischer Arbeiter die Textilkunst sich höher zu entwickeln. Hier war es hauptsächlich Lyon, das mächtig emporblühte und sich durch seine schönen Fabrikate auszeichnete.

In Deutschland hatte man frühzeitig angefangen, Flachsbau zu treiben; seine Leinenerzeugnisse wurden nicht nur im eigenen Lande, wo selbst die vornehmsten Frauen spannen und webten, hochgeschätzt, sondern fanden auch nach fernen Ländern Absatz. Es ist sicher, dass man in Deutschland schon im 8. Jahrhundert die Wolle verarbeitete; im Mittelalter bildeten die wollenen Erzeugnisse einen Hauptausfuhrartikel. Gegen Ende des Mittelalters wurde die Verarbeitung der Baumwolle bekannt und später allgemein ausgeübt.

Von der Seide wissen wir, dass man im 10. Jahrhundert angefangen hat, sie zu verweben und dass nicht viel später in Augsburg und Nürnberg die Seidenindustrie in hohem Ansehen stand. Die Seidenraupen sollen 1599 nach Deutschland eingeführt worden sein, Versuche, sie hier zu züchten, blieben aber erfolglos.

Um die Färberei machte sich besonders der mächtige Bund der Hansa verdient; er veranlasste, dass geschickte Färber in Italien und den Niederlanden ihre Heimath verliessen und sich in Deutschland ansiedelten. So wurden also auch in Deutschland die in Italien gebräuchlichen Färbeverfahren und Färbematerialien bekannt.

Anfangs sträubten sich die einheimischen Färber, die Konkurrenz der überlegenen Einwanderer fürchtend, gegen die Aufnahme der Neuerungen; sie schlossen sich zu einer Innung der Schwarz- oder Schlechtfärber (Leinwandreisser) zusammen, die der Innung der eingewanderten Färber, der Schön-, Waid- oder Tuchfärberinnung feindlich gegenüber stand. Um diese Zeit wurde der Waid in verschiedenen Ländern, auch in Deutschland, regelrecht gebaut. Dieser Industriezweig war ein so lukrativer, dass die Besitzer solcher Waidländereien zu Reichthum und grossem Einfluss gelangten.

Als nun die aus den tropischen Ländern von den Italienern neu eingeführten Farbmaterialien den Waid zurückzudrängen drohten, verstand sich die Regierung unter dem Einflusse der mächtigen Waidproduzenten und auf Betreiben der bedrängten Schwarz- und Schlechtfärber dazu, die Verwendung einzelner Farbstoffe, wie des Indigo und des Blauholzes, zu verbieten. So wurde auf dem Regensburger Reichstage in Deutschland 1594 der Gebrauch des Indigo bei Todesstrafe untersagt und dieses Verbot wurde in Sachsen noch 1650 und 1666 wiederholt, mit der Motivirung, dass der Indigo eine schädliche, fressende Teufels- und Korrosivfarbe sei, deren Gebrauch bei willkürlicher Strafe an Gut, Ehre und Leib zu verbieten sei. Noch im vorigen Jahrhundert sollen die Färber in Nürnberg haben beschwören müssen, dass sie keinen Indigo anwenden wollten.

Unter diesen Umständen war an eine gedeihliche Entwickelung der Färberei in dieser Richtung nicht zu denken. Dagegen gelang es in der Purpurfärberei einem anderen amerikanischen Farbmaterial, der Cochenille, den in vielen europäischen Ländern, so auch in Deutschland, heimischen Kermes, ein Surrogat für die Purpurfarbe, zu verdrängen, nachdem es Drebbel etwa im Jahre 1650 zufällig geglückt war, mit Hülfe der Zinnbeizen aus Cochenille eine Farbe herzustellen, die den antiken Purpur bei weitem übertraf.

In der Mitte des 18. Jahrhunderts hatte man in Frankreich begonnen, den Krapp zu bauen, und bald wurde dieser ganz allgemein benutzt. Zu gleicher Zeit gelangte auch die Kunst des Türkischrothfärbens von Indien, ihrem Mutterlande, über Griechenland nach Frankreich. Die französische Regierung veröffentlichte 1765 das Verfahren der Türkischrothfärberei und diese Färbemethode fand sehr bald Eingang nach allen Ländern der Welt.

Vom Ende des 18. Jahrhunderts datiren die wissenschaftlichen Untersuchungen einer Reihe von Gelehrten über die Färbematerialien und die Vorgänge beim Bleichen und Färben. Neue Beizen, neue Farbstoffe pflanzlichen und mineralischen Ursprungs wurden der Färberei zugeführt.

Mit der Entdeckung des aus Harnsäure dargestellten Murexids im Jahre 1839 durch Liebig und Wöhler beginnt das Zeitalter der künstlichen Farbstoffe. Nie zuvor waren Farbstoffe von so ausserordentlicher Schönheit und Einfachheit der Anwendung gesehen worden, wie sie von jetzt ab dem Färber von dem Chemiker zur Verfügung gestellt wurden.

Ein Ringen und Streben nach neuen Effekten bemächtigte sich der ganzen

Textilindustrie. Bald reichte selbst der neuerworbene Reichthum nicht aus und man musste, wollte man das gesuchte Neue finden, auf den Urgrund der ganzen Textilindustrie zurückgehen, auf die Faser selbst, und so sehen wir denn in der allerneuesten Zeit gerade so wie in den Anfängen unserer Kultur den Menschen nach Fasern suchen. Heute ist es aber nicht die Noth, die ihn dazu treibt, sondern der Luxus. Alle Länder der Erde liefern, was ihnen die Natur an Fasermaterial geschenkt hat. Die alten Kulturfasern — Seide, Wolle, Baumwolle und Leinen — reichen nicht aus, sie müssen ergänzt, ersetzt, vermischt werden mit den verschiedenartigsten neuen Faserstoffen, welche sich in der That für manche Zwecke weit besser eignen als die alten. Ein rastloses Vorwärtsstreben, ein ewiger Wettbewerb zwischen Nationen und Individuen ist, wie in allen menschlichen Thätigkeiten, so auch in den Textilgewerben, die Signatur unserer Zeit (O. N. Witt).

Wir haben im Vorstehenden versucht, einen kurzen Abriss über den Entwickelungsgang der Textilindustrie und besonders der Färberei zu geben. Wir haben gesehen, dass die Färberei aus naturgemäss kleinen Anfängen sich zu einer Kunst entwickelt hat, die sich den übrigen Künsten der Jetztzeit ebenbürtig an die Seite stellen darf und deren chemische Seite eines der schwierigsten Kapitel der chemischen Technologie ist.

Die Faserstoffe.

Die Faserstoffe lassen sich ihrer Abstammung nach eintheilen in Pflanzenfasern und thierische Fasern, die Pflanzenfasern ihrer Beschaffenheit nach wieder in Samenhaare, Bastfasern und Stengel- und Holzfasern.

Die Pflanzenfasern.

I. Samenhaare.

1. Baumwolle.

Die Baumwolle ist das Samenhaar mehrerer zur Familie der Malvaceen gehörigen Gossypium-Arten, von denen man 20 bis 30 kennt.

Für die Gewinnung der Baumwolle kommen hauptsächlich die folgenden 5 Arten in Betracht:

Gossypium barbadense, Gossypium hirsutum, Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium religiosum.

Die Baumwollpflanzen gedeihen am besten in den heissen Zonen; man betreibt aber die Baumwollkultur ganz allgemein zwischen dem 40. oder 41.° nördlicher und dem 30.° südlicher Breite. Die Höhe der Pflanzen schwankt zwischen 0,6 bis 6 m.

Die die Baumwollfaser liefernde Frucht ist eine nuss- oder eigrosse ovale Kapsel, die 5 bis 6 Abtheilungen enthält; in diesen befinden sich die in Baumwollhaaren eingebetteten Samenkörner. Zur Zeit der Reife — im September bis Oktober — springt die Kapsel auf und die Baumwolle quillt hervor. Man pflückt nun die Kapsel ab, nimmt die feinen weissen Haare aus der Umhüllung heraus und trocknet sie.

Die Haarlänge der verschiedenen Gossypium-Arten variirt bedeutend; so liefert Gossypium barbadense eine langhaarige Baumwolle, Gossypium

herbaceum eine kurzhaarige. Auch der Standort der Pflanzen ist auf die Länge des Haares von Einfluss. Die durchschnittlichen Haarlängen der wichtigsten Sorten betragen

Sea-Island .	40,8 mm	Brasilien . .	29,7 mm
Aegypten .	35,8 „	New-Orleans	25,9 „
Peruvianische	33,0 „	Ostindien .	22,6 „

Auf Egrenirmaschinen werden die Haare von dem Samen abgerissen und das Produkt als Rohbaumwolle in stark gepressten Ballen in den Handel gebracht. Die Samenkörner werden auf Oel verarbeitet.

Im Handel unterscheidet man folgende Hauptklassen: 1. Nordamerikanische, 2. Südamerikanische, 3. Westindische, 4. Ostindische, 5. Levantinische, 6. Afrikanische, 7. Europäische. In Europa produziren nur Spanien und Sizilien Baumwolle, und auch diese Länder nur geringe Massen. Die bedeutendsten Produktionsländer sind Nordamerika, Indien und Aegypten.

Fig. 1. Baumwollfasern. *l* Lumen, *d* Drehungsstellen, *s* Rauhigkeiten der Oberfläche der Cuticula. (Nach v. Höhnel.)

Eigenschaften. Die ganze Baumwollfaser ist eine langgestreckte Zelle, die bei genügender Vergrösserung als ein spiralförmig gedrehtes Band mit wulstigen Rändern und gitterartiger Streifung erscheint (Fig. 1). Der Querschnitt (Fig. 2) zeigt das Band als ein plattgedrücktes Röhrchen, dessen Wandungen im Verhältniss zur centralen Oeffnung ziemlich stark sind. Bei in der Entwickelung zurückgebliebenen oder vor der vollständigen Reife der Kapsel geernteten Baumwollfasern fehlt die centrale Oeffnung im Querschnitt fast immer und das Haar ist vollständig zu einem durchsichtigen Bande plattgedrückt. Die unreife oder todte Baumwolle verhält sich auch beim Färben verschieden von der reifen; der Farbstoff wird überhaupt nicht fixirt, oder die Nuance fällt doch viel heller aus, als bei der reifen Baumwolle.

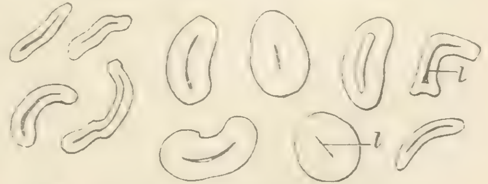


Fig. 2. Querschnitte von Baumwollfasern. (Nach v. Höhnel.)

Die Zugfestigkeit der einzelnen Baumwollfasern variirt zwischen 2,5 und 4,5 g; die Länge zwischen 2 und 6 cm. Man nennt die Faser langstapelig, wenn sie mehr als 2,5 cm misst, kurzstapelig, wenn sie diese Länge nicht erreicht. Baumwolle, die aus den feinsten und längsten Haaren von reiner Farbe und grösster Elasticität besteht (z. B. Sea-Island-Wolle), wird am höchsten geschätzt.

Chemische Zusammensetzung und Verhalten der Baumwolle gegen Agentien.

Nach *Müller* hat die rohe Baumwolle folgende Zusammensetzung:

Cellulose	91,35
Hydratwasser	7,00
Wachs und Fett[1])	0,40
Stickstoffhaltige Bestandtheile (Protoplasmareste)	0,50
Cuticularsubstanz	0,75
Asche	0,12
Braune Farbstoffe	—

Beim Liegen an trockener Luft verliert die Baumwolle 2% hygroskopisches Wasser, bei 100° 5 bis 7% Hydratwasser.

Betupft man eine Baumwollfaser mit Kupferoxydammoniak — einem Lösungsmittel für Cellulose —, so sieht man unter dem Mikroskop (Fig. 3), dass die Faser sich bedeutend aufbläht und ein dünnes Häutchen, *Cuticula*, das dieser Volumvergrösserung hinderlich ist, in Fetzen absprengt oder zu ringförmigen Anhäufungen zwischen den Blasen zusammenschiebt. Es entstehen hierdurch Einschnürungen in der aufgeblähten Faser. Schliesslich wird die Cellulose vollständig gelöst, und nur das Oberhäutchen bleibt, da es in Kupferoxydammoniak unlöslich ist, zurück. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird die Cellulose wieder abgeschieden und färbt sich mit einem Tropfen Jodlösung blau, die Cuticula aber gelb. Die letztere scheint aus einem Oxydationsprodukt der Cellulose zu bestehen.

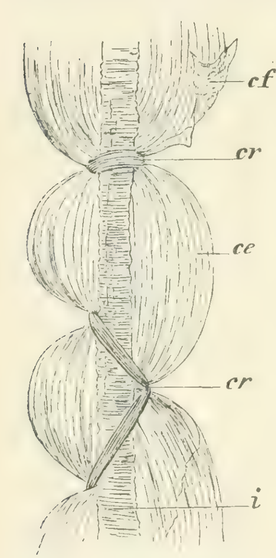


Fig. 3. Baumwollfaser mit Kupferoxydammoniak betupft. *cf* Cuticularfetzen, *cr* Cuticularring, *ce* Cellulosebauch, *i* innere trockene protoplasmatische Auskleidung des bandförmigen Lumens, stark zusammengezogen und daher mit Querfalten versehen. (Nach v. Höhnel.)

Die Asche der Baumwolle besteht hauptsächlich aus Kalium- und Calciumkarbonat, Kaliumchlorid und Kaliumsulfat.

In allen Baumwollsorten sind geringe Quantitäten von natürlichen Farbstoffen enthalten, die in siedendem Alkohol und Alkali löslich sind.

Beim Bleichprozess erleidet die Baumwolle einen Gewichtsverlust von ca. 5% und reine wasserhaltige Cellulose[2]) bleibt zurück.

Wasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Baumwolle nicht ein; beim Erhitzen über 150° findet eine Schwächung der Faser statt. Wenn auch die gebleichte und getrocknete Faser lange Zeit, unbeschadet ihrer Qualität, aufbewahrt werden kann, so findet doch, zumal bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Appreturmitteln, wie Stärke und Gummi, ein langsamer Zerfall der Masse statt: die Baumwolle wird morsch. Dieser Fäulnissprozess wird durch Wärme beschleunigt und kann, wenn thierische oder pflanzliche Oele zugegen sind, zu einer Selbstentzündung der Baumwolle führen.

In *konzentrirter Schwefelsäure* löst sich Baumwolle und die Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser Dextrin, Dextrose etc. In mässig konzentrirter Schwefelsäure schwillt sie unter Bildung von *Hydrocellulose* (wahrscheinlich $C_{12}H_{22}O_{11} = 2$ Cellulose $+ H_2O$) auf, die durch Wasser gefällt wird und sich mit Jod blau färbt (Reaktion auf Cellulose). Hydrocellulose bildet sich ganz allgemein, wenn Schwefelsäure von 45° Bé. oder Salzsäure von 21° Bé. oder gasförmige Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Baumwolle oder überhaupt Pflanzenfasern einwirken; die so in Hydrocellulose umgewandelte Baumwolle zerfällt leicht in eine Masse ohne allen Zusammenhang.

---

[1]) Das Wachs ist nach *Schunk* identisch mit dem gewöhnlichen Pflanzenwachs; das in geringer Menge vorhandene Fett gleicht dem aus den Samenkörnern gewonnenen Oele.

[2]) Die Cellulose ist gemäss ihrer Reaktionen als ein dreiatomiger Alkohol aufzufassen: $C_6H_7O_2(OH)_3$.

Man hat diese Zerstörung der pflanzlichen Gewebe bei der sogen. Karbonisation verwerthet, um aus halbwollenen Lumpen die vegetabilischen Stoffe, besonders Baumwolle, zu entfernen. Lumpen werden zu diesem Zwecke mit Schwefelsäure imprägnirt und bei 110° getrocknet, oder mehrere Stunden in erhitzte Salzsäure gehängt; die vegetabilischen Stoffe lassen sich dann als Hydrocellulose aus der unveränderten Wolle leicht ausklopfen.

Kalte verdünnte Mineralsäuren üben keinen Einfluss auf die Baumwolle aus. Trocknet man aber ein säurehaltiges pflanzliches Gewebe, so bedingt die auf der Faser stattfindende Konzentration der Säure die Bildung von Hydrocellulose und somit ein Mürbewerden des Stoffes.

Konzentrirte Salpetersäure oxydirt die Baumwollfaser in der Wärme zu Oxycellulose und Oxalsäure; letztere löst sich in Alkalien, sie wird im Gegensatz zur Cellulose von basischen Farbstoffen direkt angefärbt. Höchst konzentrirte Salpetersäure erzeugt aus Baumwolle zumal bei Gegenwart von Schwefelsäure die 1846 von Schönbein und gleichzeitig von Böttger und Otto entdeckten Salpetersäureester der Cellulose. Ein solcher ist die Schiessbaumwolle (Hexanitrocellulose, Pyroxylin); die weniger Salpetersäurereste enthaltenden Produkte liefern verschiedene Collodiumwollen.

Konzentrirte Salzsäure und Phosphorsäure verhalten sich wie Schwefelsäure.

Verdünnte Lösungen von Weinsäure, Citronensäure oder Oxalsäure sind bei gewöhnlicher Temperatur unschädlich. Die Festigkeit der mit diesen Säuren imprägnirten Fasern erleidet jedoch eine beträchtliche Verringerung, wenn man die Fasern trocknet und auf 100° erwärmt. In der Kattundruckerei ersetzt man daher bei der Anwendung der sogen. Dampffarben das trockene Erhitzen durch Dämpfen und vermeidet so eine schädliche Konzentration der Säuren.

Essigsäure zerstört die Festigkeit der Faser auch beim Erhitzen nicht, da sie sich bei höherer Temperatur verflüchtigt.

Mit verdünnten Lösungen von Kali, Natron oder Kalkmilch lässt sich die Baumwolle längere Zeit, ohne Veränderung zu erleiden, kochen, wenn man sie während dieser Zeit unter dem Niveau der Flüssigkeit hält. Sie wird dagegen leicht morsch, wahrscheinlich unter Bildung von Oxycellulose, wenn sie abwechselnd mit verdünntem Alkali gekocht und der Luft ausgesetzt wird.

In konzentrirten Alkalilösungen schrumpft die Baumwolle zusammen, die Wände der Fasern werden cylindrisch und dicker, und die centrale Oeffnung verschwindet fast vollständig; gleichzeitig wird die Baumwolle fester und dichter und färbt sich mit vielen Farbstoffen intensiver als die gewöhnliche Faser. Man hat diese Operation, die übrigens in der Praxis von untergeordneter Bedeutung ist, nach dem Entdecker John Mercer Mercerisation genannt. In neuerer Zeit hat sich eine Modifikation des Mercer'schen Verfahrens als sehr werthvoll erwiesen. Wird nämlich Baumwolle in gespanntem Zustande der Einwirkung konz. Alkalilaugen unterworfen, derart, dass sie nicht einschrumpfen kann, so nimmt sie, wie Thomas und Prevost gefunden haben, einen seidenähnlichen Glanz an. Der gleiche Effekt wird auch erzielt, wenn die Baumwolle in ungespanntem Zustande „mercerisirt" und dann wieder auf die ursprüngliche Länge ausgestreckt wird.

Lösungen von Ammoniak, Kalium-, Natrium- oder Ammoniumkarbonat, Natriumsilikat wirken auf Baumwolle nicht ein.

Kupferoxydammoniak löst die Cellulose, wie bereits erwähnt, auf. Nach Noelting (Färber-Ztg. 1889/90. S. 26) wird die Cellulose als solche hiebei nicht verändert, nach Prud'homme (Mon. scient. 5. 681) dagegen in Oxycellulose und nach L. Mangin (Compt. rend. 1891, CXIII) in Hydrocellulose verwandelt.

Chlorkalk dient in sehr verdünnter Lösung (konzentrirtes Chlorwasser oder freies Chlor macht die Baumwolle morsch) zum Bleichen der Baumwolle. Seine Wirkung erklärt sich durch die Annahme, dass Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers sich zu Salzsäure verbindet, wobei Sauerstoff frei wird und in statu nascendi die Farbstoffe und Verunreinigungen der rohen Baumwolle zerstört; eine andere Erklärung lässt aus den Farbstoffen ungefärbte, zum Theil lösliche Chlorsubstitutionsprodukte entstehen.

2. Bombaxwolle.

Verschiedene Pflanzen aus der Familie der Bombaceen (Wollbäume) tragen Fruchtkapseln, die ebenso wie die Baumwollkapseln Samen und Wolle enthalten. Im europäischen Handel kommt diese aus den Tropen stammende Wolle, allerdings sehr selten, auch unter den Namen Pflanzendunen, Ceibawolle, Kapok, Paina limpa, Edredon végétal, Pattes de lièvre etc. vor. Sie ist seidenweich und sehr glänzend, von weisser bis braungelber Farbe und dient statt Federn als Stopfmaterial; mitunter wird sie auch, obwohl schwächer, der Baumwolle beigemischt.

Von letzterer unterscheidet sich die Bombaxwolle dadurch, dass sie mit Jod und Schwefelsäure gelbbraun gefärbt wird.

3. Asclepiaswolle.

Asclepiaswolle oder vegetabilische Seide ist das Samenhaar einiger tropischer Asclepiadaceen. Die Wolle ist weiss, stark glänzend, von seidenartigem Aussehen; man benutzt sie als Stopfmaterial.

Leider sind die Versuche, die Asclepiaswolle zu verspinnen, bisher ohne nennenswerthen Erfolg geblieben.

II. Bastfasern.

1. Flachs.

Der Flachs ist die Bastfaser der Leinpflanze, Linum usitatissimum, mit den Varietäten Schliesslein, Springlein und Königslein. Die Aussaat dieser Leinpflanzen erfolgt je nach Klima und Boden von März bis Juni, die Ernte 3 Monate später. Man wartet ihre vollständige Reife nicht ab, sondern schreitet, wenn der untere Theil des Stengels anfängt gelb zu werden, zur Ernte. Eine vollständig ausgereifte Pflanze liefert eine steifere und rauhere Faser. Die in Bündeln ausgezogenen Leinpflanzen werden auf der Erde ausgebreitet, getrocknet und durch Durchziehen durch die Zähne eiserner Kämme von Seitenästen und Kapseln befreit. Aus den Kapseln gewinnt man den Samen, der auf Oel weiter verarbeitet wird. Der Bildung von Seitenästen, die die Trennung der Bastbündel von dem Stengel bei der Verarbeitung sehr erschweren, begegnet man durch dichte Saat.

Der Stengel besteht aus dem harten holzigen Kern, der der Pflanze die Festigkeit verleiht und dem Bast, dessen langgestreckte Zellen durch klebende Stoffe zusammengehalten werden und den holzigen Kern rohrartig umhüllen. Eine dünne äussere Rinde bedeckt den Bast.

Um die Bastfasern von dem holzigen Stengel abschälen zu können, vernichtet man durch die Rotte oder Röste die die einzelnen Bastzellen zusammenkittenden Klebemittel, wahrscheinlich Pectose. Je nach der Art und Weise der Ausführung unterscheidet man natürliche Rösten (Wasserröste, Thauröste, gemischte Röste) und künstliche Rösten (Warmwasserröste, Dampf- und Heisswasserröste).

Die Wasserröste beruht auf einem Gährungsprozess, der die Lockerung des Bastes bewirkt. Der zu losen Bündeln vereinte Flachs wird mit den Wurzeln nach unten in Gruben gelegt, die in stehenden oder langsam fliessenden Gewässern gegraben sind, und wird hier mit Steinen beschwert. Es beginnt bald eine Entwickelung überaus unangenehm riechender Gase, und die Steine müssen vermehrt werden, um die Bündel unter dem Wasser zu halten. Die Gährung verläuft zuerst stürmisch und bei saurer, später ruhiger und bei alkalischer Reaktion. Nach 5 bis 21 Tagen ist sie beendet; man erkennt dies daran, dass sich der Bast leicht von dem holzigen Stengel ohne zu zerreissen abschieben lässt; die Bündel werden dann aus dem Wasser gezogen und getrocknet. Dehnt man den Prozess zu lange aus, so tritt die Gefahr des Ueberröstens ein, wobei die Faser selbst angegriffen wird.

Die Thau- oder Rasenröste ist die älteste Methode, sie wird noch jetzt vielfach in Deutschland angewendet. Man breitet den Flachs auf dem Felde aus und überlässt ihn der Einwirkung von Wärme, Luft und Niederschlägen, bis sich der Bast loslöst. Die Thauröste dauert 8 und mehr Wochen.

Die gemischte Röste besteht darin, dass man den Flachs im Wasser vorröstet und den Prozess als Thauröste auf dem Felde vollendet. Man vermeidet hiedurch die Gefahr des Ueberröstens.

Vor den natürlichen Rösten haben die künstlichen die grössere Schnelligkeit des Verfahrens voraus.

Die wichtigste ist die Warmwasser- oder Schenk'sche Röste. Durch Dampfschlangen erwärmt man grosse, mit Wasser gefüllte Kufen, in denen sich die Flachsstengel befinden, auf die für die Beschleunigung der Gährung günstigste Temperatur von 35°. Nach etwa 66 Stunden wird der Flachs aus den Kufen genommen, mit reinem Wasser gespült und zwischen Quetschwalzen von Wasser und Klebstoffen möglichst befreit und getrocknet. Gleichzeitig wird durch die Quetschung der Zusammenhang zwischen Bast und holzigem Theil der Pflanze gelockert und somit das Ablösen des Bastes sehr erleichtert.

Bei der wenig angewandten Dampf- und Warmwasserröste wird der Flachs mit Dampf und heissem Wasser behandelt.

Ausser den eben beschriebenen Verfahren wird, wenn auch selten, die Einwirkung chemischer Agentien angewandt. So wird nach der Salzsäureröste von Baur gequetschter Flachs mit Wasser ausgelaugt und 1 bis 2 Tage in verdünnte Salzsäure gelegt, bis der Bast sich leicht vom Stengel abheben lässt. Der Flachs wird nun aus der Flüssigkeit entfernt und mit Wasser, in dem Kreide suspendirt ist, zur Entfernung der Säure gewaschen.

Nachdem durch irgend einen der besprochenen Röstprozesse die Loslösung der Faser von dem Holze ermöglicht worden ist, wird die Trennung dieser beiden Theile durch folgende mechanische Operationen herbeigeführt, die mit der Hand, neuerdings auch mit Maschinen ausgeführt werden.

a) Das Brechen. Mit Botthämmern, stumpfen Hackmessern oder durch Passiren kannelirter Walzen wird der holzige Stengel zerquetscht und in kleine Stückchen gebrochen, die zum grössten Theil aus dem Bast herausfallen. Die vollständige Entfernung der holzigen Theilchen wird durch das

b) Schwingen bewerkstelligt. Man schabt bei dieser Operation mit einem Holzschwert die noch zwischen den Flachsfasern liegenden Holztheilchen ab. Den hierbei entstehenden Abfall nennt man Werg oder Hede.

c) Das Hecheln. Die Flachsfaser wird zuerst durch die Zähne einer groben und dann durch die einer immer feiner werdenden Hechel gezogen; hiebei legen sich die einzelnen Fasern parallel zu einander; etwa noch anhaftende Holzstückchen und sehr kurze Fasern werden von den Zähnen zurückgehalten, entfernt und als Werg oder Hede einer eigenen Verarbeitung unterworfen.

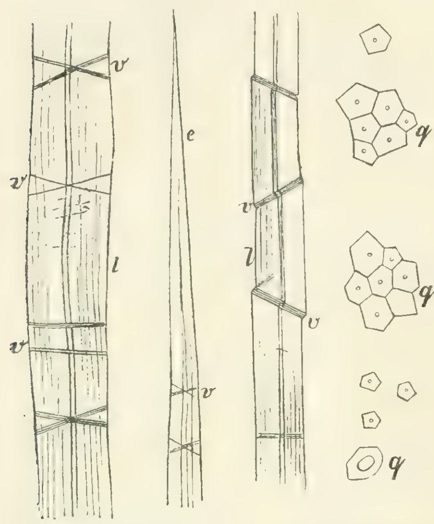


Fig. 4. Flachsfasern. *l* Längsansichten, *v* Verschiebungen, *q* Querschnitte, *e* Spitze. (Nach v. Höhnel.)

Der gehechelte Flachs besteht aus langen weichen und seidig glänzenden Fasern von schmutziggelber bis grauer Farbe; seine geschätzteste Farbe ist lichtblond, ebenso silber- oder stahlgrau. Die Färbungen wechseln bei ein und derselben Flachssorte, wenn diese nach verschiedenen Methoden geröstet wurde.

Die einzelne Faser besteht gewöhnlich aus mehreren Bastzellen, deren Länge zwischen 20 und 40 mm, deren Maximaldurchmesser zwischen 0,015 und 0,017 mm schwankt. Ihre Festigkeit ist grösser als die der Baumwolle.

Die Bastzellen zeigen unter dem Mikroskop (Fig. 4) eine regelmässige glatte oder längsstreifige, häufig mit Verschiebungen versehene Gestalt; ihre Wandungen sind verhältnissmässig dick, der Innenraum der Zellen (Lumen), die centrale Oeffnung, erscheint als eine feine Linie.

In Berührung mit Kupferoxydammoniak quillt die Bastzelle des Flachses auf; es können dabei, wenn auch selten, Einschnürungen wie bei der Baumwolle beobachtet werden. Jod und Schwefelsäure färben die Bastzellen blau.

2. Hanf.

Der Hanf ist die Bastfaser der Hanfpflanze, Cannabis sativa, einer einjährigen, bis 3 m hoch werdenden Pflanze, die überall bis zum 60.° nördlicher Breite angebaut wird.

Die Gewinnung der Hanffaser ähnelt der des Flachses. Nach dem Raufen und Riffeln werden die Hanfpflanzen der Kaltwasserröste unterworfen, gebrochen, und die Bastfasern zur Reinigung geschwungen und gehechelt. Aus 100 kg grünem Hanf werden etwa 5—8 kg spinnbare Fasern gewonnen.

Die Hanffaser hat eine Länge von 1 bis 2 m, sie ist um so werthvoller, je länger, feiner und fester sie ist. Ebenso schätzt man die weisslichen und grauen, glänzenden Sorten am höchsten, weniger die grünlichen und gelblichen.

Italien produziert den besten Hanf (Bologneser Hanf); der afrikanische Riesenhanf von Algier zeichnet sich durch ausserordentlich lange Fasern aus.

Die Hanffaser ist gröber als die Flachsfaser, sie wird daher zu Tauen, Seilen, Bindfäden, Segeltuch und Packleinwand verarbeitet.

Unter dem Mikroskop erscheint die Bastzelle des Hanfes unregelmässig cylindrisch und langgestreckt; das Lumen ist grösser als das der Flachszelle und die Enden sind stumpf oder abgerundet. Der Maximaldurchmesser der Zellen beträgt 0,015 bis 0,028 mm.

Charakteristisch für die Hanfzellen ist die blaue bis blaugrüne Färbung, die die Zellen in Berührung mit Kupferoxydammoniak annehmen: sie quellen hierbei blasig auf, und auf ihrer Oberfläche wird eine feine parallele Streifung sichtbar.

Die Hanfzellen sind schwach verholzt, sie bestehen nämlich aus einem Gemisch von Cellulose und Bastose; schwefelsaures Anilin färbt sie gelblich, Jod und Schwefelsäure grün.

3. Jute.

Die Jute ist die Bastfaser verschiedener zur Familie der Tiliaceen gehöriger einjähriger Corchorus-Arten, hauptsächlich Corchorus capsularius und Corchorus oliborius, die in Ostindien und auf den benachbarten Inseln, in China, im südlichen Nordamerika u. s. w. angebaut werden.

Die Jutepflanzen erreichen eine Höhe von 3 bis 5 m. Sie werden nach der Ernte in Wasser geröstet und durch Abstreifen von dem Baste befreit, dieser gelangt ohne weitere Verarbeitung zu Ballen verpackt in den Handel. Die so gewonnene Bastfaser hat eine Länge von 1,5 bis 2,5 m; um ihr die zum Verspinnen nöthige Geschmeidigkeit zu verleihen, werden sie mit Oel oder Thran und Wasser getränkt, ein Umstand, dem Jutestoffe ihren häufig unangenehmen Geruch verdanken. Die geringeren Sorten werden zu Sacktuch, Segeltuch und Seilerwaaren verarbeitet, die feineren stark glänzenden Sorten, häufig auch mit Baumwolle, Wolle und Seide versponnen, zu Teppichen, Gardinenstoffen und Plüschen verwebt.

In frischem Zustande ist die Jutefaser fast farblos. Nach längerer Einwirkung feuchter Luft wird sie jedoch dunkler, bisweilen tief braun gefärbt, gleichzeitig nimmt ihre Festigkeit, die schon an und für sich geringer als die des Flachses und Hanfes ist, beträchtlich ab. An Seidenglanz übertrifft die Jutefaser die vorgenannten Bastfasern.

Die die Jute zusammensetzenden Bastzellen sind 0,8 bis 4,1 mm lang, ihr Durchmesser schwankt zwischen 0,01 und 0,03 mm; sie haben im Querschnitt eine eckige Gestalt, mit einem Lumen, das bald stark erweitert, bald aber nur als dunkle Linie erscheint.

Die Jutezellen bestehen nicht aus Cellulose, sondern nach Cross und Bevan aus Bastose, einer Verbindung der Cellulose mit Lignin. Mit Jod und Schwefelsäure färben sich die Zellen daher braun, mit schwefelsaurem Anilin tief goldgelb. Die Bastose verleiht der Jute die Eigenschaft, sich mit basischen Farbstoffen direkt zu färben. Mit Chlorkalk lässt sie sich nicht bleichen, da die Bastose leicht Chlor und Brom absorbirt; die hierbei entstehenden, den gechlorten Chinonen ähnlichen Verbindungen werden durch schwefligsaures Natrium fuchsinroth gefärbt. Nach Hummel besteht die Jute aus Cellulose, von der ein Theil in eine gerbstoffähnliche Substanz verwandelt worden ist. In der That wird Jute durch Alkalien in unlösliche Cellulose und dem Gerbstoff verwandte Verbindungen gespalten. Die schon erwähnte Eigenschaft der Faser, durch feuchte Luft mürbe zu werden, kann durch Imprägnation mit saurem schwefligsaurem Natrium theilweise beseitigt werden.

4. Nesselfaser.

Chinagras, Rhea, Ramie.

Diese Bastfasern werden von verschiedenen Pflanzen, die zur Familie der Urticaceen gehören, gewonnen. Während man in Europa die Verarbeitung der Bastfasern der gemeinen Brennnessel, Urtica dioica und Urtica urens, zu Nesseltuch und Battist aufgegeben hat, wird in China, Japan und Indien noch jetzt wie seit Jahrhunderten die perennirende Nesselart Boehmeria (Urtica) nivea in grossen Massen gebaut. Von der 2 bis 6 m hohen Pflanze wird nach der Ernte ohne vorhergegangene Röste durch Handarbeit der Bast von dem Holze abgezogen. Er kommt als Chinagras, Rhea, Ramie in den Handel und wird seiner bedeutenden Festigkeit wegen zum Theil zu feinen Seilerwaaren verarbeitet. Um sie verspinnen zu können, muss die Faser mit verdünnter Natronlauge und Oel behandelt werden; sie ist dann weich, rein weiss, stark seidenglänzend und ausserordentlich fest.

Die Bastzellen sind bis 22 cm lang und 0,05 mm dick. Sie bestehen wahrscheinlich aus reiner Cellulose, da sie von schwefelsaurem Anilin nicht, dagegen von Jod und Schwefelsäure blau gefärbt werden.

Sunnhanf. Diese Faser wird aus der Papilionacee Crotalaria juncea in Indien und auf den Sundainseln durch Rösten, Brechen und Schwingen gewonnen und dient, trotz ihrer geringeren Festigkeit und Länge, als Ersatz des Hanfes.

Gambohanf ist die Bastfaser der indischen Malvacee Hibiscus cannabinus; er wird bisweilen der Jute beigemengt und in England zu Tauen verarbeitet.

Apocynaceenfasern, von Apocynum venetum und Apocynum sibiricum, werden in Russland und Sibirien ähnlich wie der Flachs verarbeitet.

Abelmoschus, die Bastfaser der Malvacee Abelmoschus tetraphyllos, wird in Indien gewonnen und nicht selten der Jute beigemischt.

III. Stengel- und Holzfasern.

Von geringerer Bedeutung für die Textilindustrie sind die nachfolgenden Stengel-, Holz- oder Blattfasern einiger monocotylen Pflanzen.

Neuseelandflachs, aus den Längenfasern der Blätter einer Liliacee, Phormium tenax, gewonnen, ist weiss, seidenglänzend, aber steif und rauh. Seiner Festigkeit wegen wird er zu Seilerwaaren und Geweben verarbeitet.

Manilahanf ist ein Faserstoff, der aus dem Stamm der Musa textilis, Musa sapientium, Musa paradisica in Indien und auf den Philippinen erhalten wird. Der ganze Stamm dieser Gewächse ist aus Blattscheiden gebildet, die das Fasermaterial enthalten. Der durch Hecheln zertheilte Manilahanf findet zur Herstellung von Seilerwaaren Verwendung.

Agavefaser stammt aus den Blättern einiger amerikanischer

oder indischer Agave-Arten und dient zur Anfertigung von Tauen und als Ersatz für Borsten und Pferdehaare.

Die Faser der brasilianischen Palme Leopoldina Piassava werden zu Bürsten, Besen u. s. w. verarbeitet.

Ananashanf wird aus den Blättern der Bromelia karabas in Brasilien gewonnen und findet unter dem Namen Silkgras zu feineren Geweben oder Seilerarbeiten Verwendung.

Cocosnussfaser, aus der faserigen Schale der Cocosnuss erhalten, wird seiner Elasticität und Stärke wegen zu Teppichen, Flechtwerken und Matten verarbeitet.

Die thierischen Fasern.

1. Schafwolle.

Das Schaf, Ovis aries, ist zum Schutze auf seiner Haut mit hornigen Zellgebilden, Haaren, bedeckt, die Wolle genannt werden.

Die vorzüglichste Wolle liefert das schon im Alterthum in Spanien gezüchtete Merinoschaf. In Deutschland hat man die Zucht der deutschen Landschafe, deren Wolle grob, spröde und wenig gekräuselt ist, im vorigen Jahrhundert durch Kreuzung mit Merinoböcken derart veredelt, dass ihre Wolle der Merinowolle gleichkommt. Gleiche Zuchtverbesserungen durch Merinoböcke sind auch in anderen Ländern getroffen worden, so dass heute Abkömmlinge des Merinoschafes über alle Kulturländer verbreitet sind.

Die Wollhaare wachsen aus den Haarzwiebeln, die an den Hautoberflächen des Thieres liegen, parallel heraus und werden von dem Wollfett zu Bündeln (Strähnen) locker verklebt, in denen sie aneinanderlehnen und wellenförmig hin und her gebogen (gekräuselt) gemeinsam aufwachsen; mehrere solcher Strähne vereinigen sich wieder zu einem Stapel. Das ganze Wollkleid eines Schafes — das Vliess — wird mit Scheeren dicht über der Haut des lebenden Thieres in vollem Zusammenhange abgeschnitten und als Rohwolle an die Wollspinnereien abgeliefert, in denen es zunächst gewaschen wird. Häufig wäscht man die Wolle auch schon auf dem Körper des Thieres vor, um groben Schmutz (nicht aber das Fett des Wollschweisses) zu entfernen. Die Schafe werden dann eingeweicht und nach 12 Stunden in Teichen oder Bottichen gewaschen; erst nach vollständiger Trocknung der Wolle schreitet man zur Schur.

Die Rohwolle enthält ausser den eigentlichen Wollhaaren noch Stoffe, die theils von dem Schaf aus zahllosen Drüsen der Haut abgesondert und zwischen den Wollhaaren abgelagert werden, theils aber auch von aussen hinzukommen, wie Staub, Kletten, Koth, Futterreste etc. Die Produkte der Hautdrüsen, die technisch werthvoll sind und gleich den anderen Verunreinigungen vor der weiteren Verarbeitung der Wollfaser entfernt werden, fasst man zusammen unter dem Namen Wollschweiss.

Wollschweiss (s. Bd. III). Der Gehalt einer Rohwolle an Wollschweiss und anderen Beimengungen ist naturgemäss sehr wechselnd.

Folgende Zusammenstellung giebt die wechselnden Mengen der Hauptbestandtheile einer ungewaschenen Wolle:

Wollfaser	15 bis 72%
Wollschweiss . . .	12 bis 47
Koth	3 bis 24
Feuchtigkeit	4 bis 24

Im Allgemeinen steigt mit der Feinheit einer Wolle auch der Gehalt an Schweiss.

Er besteht nach zahlreichen Untersuchungen aus

I. Kalisalzen verschiedener Säuren (in Wasser löslich) und

II. Fettartigen Körpern, Wollfett (in Aether löslich).

In dem in Wasser löslichen Theil des Wollschweisses, den man in grossen Mengen bei der Vorwäsche der Wolle in den Schweisswässern erhält, sind Kalisalze der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthsäure, Caprinsäure, Oelsäure, Stearinsäure und der Säuren des Wachses (Cerotinsäure), ausserdem Chlorkalium, schwefelsaures, phosphorsaures und mitunter auch kohlensaures Kali und andere Salze nachgewiesen worden. Diese Bestandtheile liefern nach dem Verdampfen der Schweisswässer und beim Glühen des Rückstandes an der Luft eine Masse, Schweissasche, die aus 82 bis 87% kohlensaurem Kali besteht. 100 kg Rohwolle liefern 6 bis 8 kg Potasche.

Der durch Lösen in Aether, Schwefelkohlenstoff, bei den Operationen der Wollwäsche durch Kochen mit Seifenlösung erhaltene Theil des Wollschweisses, das Wollfett, besteht aus Cholesterin $C_{26}H_{43}OH$, diesem isomeren Isocholesterin, Essigsäure-Cholesterin-Aether, ferner aus Verbindungen des Cholesterins mit Oelsäure, Stearinsäure und Hyänasäure und aus Körpern unbekannter Zusammensetzung.

Beim Waschen der Rohwolle mit Wasser wird auch ein Theil des Wollfettes als Emulsion entfernt; es empfiehlt sich daher zur quantitativen Bestimmung der Verunreinigungen der Rohwolle folgendermassen zu verfahren (Hummel, Färberei, S. 28):

a) Man bestimmt durch Trocknen der rohen Wolle bei 100° am besten im Wasserstoffstrome die Feuchtigkeitsmenge.

b) Man zieht die getrocknete Wolle mit Aether aus, schüttelt die ätherische Lösung mit Wasser, um die fettsauren Salze daraus zu entfernen, lässt den Aether verdunsten und wägt den Rückstand; er giebt den Gehalt an Wollfett an.

c) Die mit Aether extrahirte Wolle wird mehrmals mit kaltem Wasser ausgewaschen und die Lösung zur Trockenheit verdampft. Das Gewicht dieses Rückstandes und das Gewicht der aus der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Wasser erhaltenen fettsauren Salze repräsentirt die Hauptmenge der fettsauren Alkalien. Die Wolle wird dann mit Alkohol gewaschen, wobei weitere Mengen der fettsauren Salze in Lösung gehen, deren Gewicht dem des letzten Auszuges beizufügen ist. Dann zersetzt man die in Wasser und Alkohol unlösliche Oleate durch verdünnte Salzsäure, die durch Waschen entfernt wird, worauf man die Wolle trocknet und mit Aether extrahirt. Die erhaltene Lösung wird eingedampft und das Gewicht des Rückstandes ergiebt die Menge der unlöslichen Oleate.

d) Die zurückbleibende Wolle wird durch Auseinanderreissen der Fasern und Ausklopfen von Staub, Sand etc. befreit. Der Rest ist reine Wolle.

Eigenschaften der reinen Wolle.

Das Wollhaar besteht aus langgestreckten spindelförmigen Hornzellen, die parallel zur Längsachse des Haares in konzentrischen Schichten zu einem Cylinder

mit einander verflochten sind und durch innige Verwachsung die Festigkeit des Haares bedingen. Die Zellen werden durch verdünnte Schwefelsäure isolirt und erscheinen dann unter dem Mikroskop als feine Fäserchen.

Aeusserlich ist das Haar mit hornigen, abgeplatteten Schuppen dachziegelförmig bedeckt (Fig. 5 und 6). Diese verleihen der Wolle den Glanz und erhöhen dadurch, dass sie die Zellen schützen, die Widerstandsfähigkeit der Faser. Bei der Verfilzung der Wolle werden die Schuppen verschiedener Haare durch Drücken und Reiben so fest in einander geschoben, dass die Haare ohne Verletzung der Schuppen nicht aus einander gerissen werden können.

Mitunter wird das Wollhaar der Länge nach von einer centralen Marksubstanz durchsetzt, die aus mehreren Schichten von Markzellen besteht und unter dem Mikroskop oft als dunkler oder lichtschwacher Streifen erscheint. Bei den

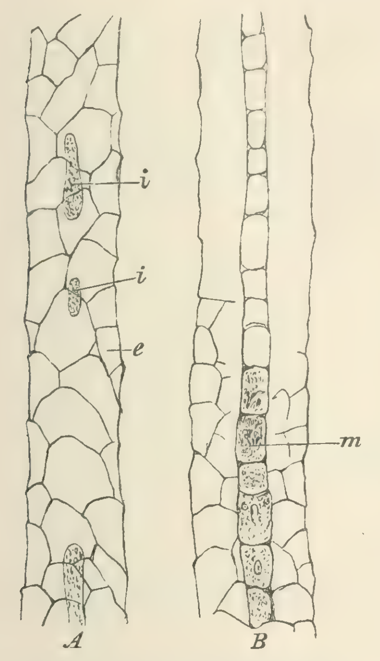


Fig. 5. Wolle. (Leicester Wolle.)
e Schuppen, *m* Markcylinder, *i* Markinseln.
(Nach v. Höhnel.)

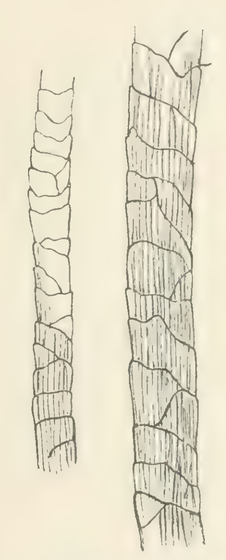


Fig. 6. Wolle. (Merino-Wolle.)
(Nach v. Höhnel.)

besseren Wollsorten, wie der Merinowolle, fehlt die Marksubstanz. Sie findet sich nur in steifen, groben Fasern, die in ihrem Verhalten mehr den wirklichen Haaren ähneln. So ist das Schaf im Gesicht, am Kinn und den unteren Theilen der Füsse mit derartigen kurzen glatten Haaren, sogen. Stichelhaaren, bekleidet, die nicht zur Verarbeitung wie die eigentliche Wolle geeignet sind.

Die Dicke der Wollfaser wechselt zwischen 0,013 und 0,06 mm, die Länge zwischen 40 und 250 und sogar 500 mm. Im Querschnitt ist die Wollfaser annähernd rund oder oval. Ihre Farbe ist meistens weiss, aber auch gelblich, grau, braun, schwarz oder röthlich. Diese Färbung wird durch ein Pigment, das sich zwischen den Zellen des Haares befindet, erzeugt. Der Glanz oder Lustre ist bei den gröberen Wollen oft hervorragender als bei den ganz feinen Merinoarten.

Ausser den erwähnten Eigenschaften werden bei der Werthabschätzung der Wolle noch die Weichheit, Feinheit, Kräuselung, Gleichmässigkeit der Haare (Treue), Elasticität und Festigkeit berücksichtigt (Richard, Gewinnung der Gespinnstfasern).

Die gereinigte Wolle ist sehr hygroskopisch; in feuchter Luft nimmt sie bis 50% ihres Gewichtes Wasser auf, das sie an trockener, warmer Luft bis auf

8 bis 12% wieder verliert. Der Wassergehalt der Wolle beträgt gewöhnlich 15 bis 17% und wird in Konditioniranstalten, ähnlich wie bei der Seide beschrieben, durch Trocknen bei 105 bis 110° ermittelt.

Chemische Zusammensetzung und Verhalten der Wolle gegen Agentien.

Die vom Wollschweiss gereinigte Wolle besteht zum grössten Theil, fast ausschliesslich aus Keratin, einer Proteïnsubstanz, aus der auch Horn und Federn aufgebaut sind. Märker und Schulze gelangten bei der Analyse einer deutschen Wolle zu folgenden Zahlen:

Kohlenstoff	49,25
Wasserstoff	7,57
Stickstoff	15,86
Schwefel	3,66
Sauerstoff	23,66

Das Keratin wird durch verschiedene Reagentien in eine Reihe von Spaltungsprodukten zerlegt. Durch Behandeln mit Barythydrat entsteht die die Elemente des Keratins noch enthaltende und ihm namentlich im Verhalten zu Farbstoffen ähnliche Lanuginsäure. Die Einwirkung konzentrirter Alkalien oder verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bei höherer Temperatur führt zu den Zersetzungsprodukten der Eiweisskörper.

Der Schwefelgehalt der Wolle schwankt zwischen 0,8 und 3,8%; durch Behandlung mit Kalkmilch lässt sich der Schwefel grösstentheils entfernen, ein Umstand, der zu der Vermuthung führt, dass der in der Wolle gefundene Schwefel kein wesentlicher Bestandtheil des Keratins, sondern einer diesem beigemischten Substanz ist.

Bei 130° zersetzt sich die Wolle unter Entwickelung von Ammoniak, und bei 140 bis 150° entweichen schwefelhaltige Gase. Auf einem Platinblech oder direkt in der Flamme erhitzt, schwillt die Wolle zu einer porösen Kugel auf, die aus schwerverbrennlicher Kohle besteht. Gleichzeitig macht sich ein äusserst unangenehmer charakteristischer Geruch bemerkbar.

Die Wolle hinterlässt 0,02 bis 0,35% Asche, die aus Kalk-Eisen-Silikat, ferner aus Phosphaten, Sulfaten und Karbonaten des Kaliums, Natriums, Calciums, Aluminiums, Eisens und der Magnesia besteht.

Wasser löst unter Druck bei 200° die Wolle vollständig auf; aber auch schon durch langes Kochen mit Wasser wird die Zugfestigkeit und der Glanz der Faser nicht unerheblich vermindert, weshalb das Erhitzen beim Waschen möglichst wenig ausgedehnt werden darf oder beim Färben, wie es auch meistens geschieht, im schwachsauren Bade erfolgen muss.

In konzentrirter Schwefelsäure quillt Wolle zu einer gelatinösen Masse auf, die sich nach langer Einwirkung unter Braunfärbung löst. Auch durch konzentrirte Salzsäure wird sie unter Violettfärbung zerstört. Durch längere Einwirkung mässig verdünnter heisser Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Wolle in Zersetzungsprodukte umgewandelt, die ähnlich denen der Eiweisskörper sind. Es entstehen hiebei Schwefelwasserstoff, Amidosäuren, wie Leucin (α-Amidocapronsäure $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$), Tyrosin (Paraoxyphenyl-α-amidopropionsäure $OH . C_6H_4 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$), Glutaminsäure ($COOH . CH_2 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$), Asparaginsäure (Amidobernsteinsäure $COOH . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$), ferner weitere Spaltungsprodukte dieser Verbindungen: Ammoniak, Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

Gegen verdünnte Lösungen dieser Säuren zeigt sich die Wolle jedoch ausserordentlich widerstandsfähig. Nach Untersuchungen Wiesner's wird die Zugfestigkeit der Wollfaser durch Behandlung mit einer höchstens 7%igen Schwefelsäure, bei mässiger Wärme sogar bis zu 20% gesteigert.

Diese Widerstandsfähigkeit der Wolle gegenüber verdünnten Säuren wird bei den Karbonisationsverfahren verwerthet, die darin bestehen, dass man Rohwolle von verunreinigenden Pflanzenfragmenten oder Gewebe von beigemischter Baumwolle durch Zerstören dieser vegetabilischen Stoffe mit Säuren befreit.

Salpetersäure färbt die Wolle, wie alle Albuminkörper, unter Bildung von Xanthoproteïnsäure gelb und verhält sich im Allgemeinen der Salz- und Schwefelsäure ähnlich. Man entfärbt wohl auch fleckig oder zu dunkel gefärbte Wolle,

die umgefärbt werden soll, durch kurzes Aufkochen in einer verdünnten Salpetersäure.

In ganz konzentrirter Essigsäure quillt die Faser auf.

Schweflige Säure dient zum Bleichen der Wolle.

Von kaustischen Alkalien wird die Wolle, wie überhaupt alle Horngewebe, stark angegriffen und bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur unter Gelbfärbung gelöst. Aus dieser Lösung schlägt verdünnte Schwefelsäure unter gleichzeitiger Schwefelwasserstoffentwickelung einen gelatinösen Körper nieder, der aus Albumin bestehen soll. Konzentrirte oder geschmolzene Alkalien verwandeln die Wolle unter Entwickelung von Ammoniak in ähnliche Zersetzungsprodukte, wie mässig verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, nämlich in Alkalisulfid, die Amidosäuren Leucin, Tyrosin und Valeriansäure, Buttersäure und Essigsäure. Zu bemerken ist hier noch, dass sehr starke Alkalilaugen auf Wolle — falls die Einwirkung nicht zu lange ausgedehnt wird — weniger zerstörend einwirken, als verdünntere Laugen. Die mit Natronlauge behandelte Faser zeigt eine grössere Affinität gegenüber einer grossen Anzahl von Farbstoffen als gewöhnliche Wolle.

Kohlensaure Alkalien wirken in verdünnten Lösungen und unter 50° nicht schädlich, in konzentrirter Lösung beim Erhitzen dagegen zerstörend.

Mit Barytwasser behandelt, setzt sich die Wolle in Lanuginsäure $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$ um, deren Verhalten gegen Farbstoffe bemerkenswerth ist. Nach Knecht fällt die wässerige Lösung der Lanuginsäure sämmtliche substantiven Farbstoffe aus ihren Lösungen als gefärbte Lacke, ebenso Gerbsäure, Chromsäure und in essigsaurer Lösung auch die meisten schweren Metalloxyde.

Seife und Ammoniak sind nur in konzentrirten Lösungen und bei höherer Temperatur von nachtheiligem Einfluss auf die Faser, nicht aber verdünnt und mässig warm.

Durch Behandlung mit Kalkmilch wird der in der Wolle enthaltene Schwefel theilweise extrahirt und die Faser dadurch brüchig.

Chlor wird von der Wolle unter Gelbfärbung bis zu 33% ihres Gewichtes absorbirt und zerstört die Faser, weshalb die Anwendung des Chlors oder eines unterchlorigsauren Salzes als Bleichmittel ausgeschlossen ist. Doch möge hier gleich erwähnt werden, dass man zuweilen in der Druckerei und Färberei die Wolle oberflächlich mit wenig Chlor behandelt, wodurch merkwürdigerweise die Affinität der Faser zu vielen Farbstoffen erhöht wird. Vorsichtig mit einer verdünnten Chlorkalklösung und Salzsäure behandelt, nimmt die Wolle einen seidenähnlichen Glanz an.

Das Verhalten der schwefelsauren, salpetersauren und salzsauren Salze des Aluminiums, Zinns, Eisens, Kupfers, Chroms u. s. w., die in ihren warmen Lösungen von der Faser zersetzt und als schwerlösliche Salze fixirt werden, wird beim Beizen der Wolle besprochen werden.

Andere Wollsorten. Seidenhaare.

Mohair ist das lange, glatte, seidenartige Haar der Angoraziege, Capra hircus angorensis, die in Kleinasien in der Umgegend von Angora einheimisch ist und in neuerer Zeit auch in den Kapkolonien und Vereinigten Staaten gezüchtet wird. Das Haar ist leicht gewellt, hat wie die Schafwolle Schuppen und sehr selten Markzellen. Es wird zu Plüschen und ähnlichen Geweben verarbeitet.

Kaschmir ist die feine Unterwolle der Kaschmirziege, Capra hircus laniger, und der Thibetziege.

Alpaca, Vicuña und Lama sind die Haare verschiedener Kameelziegen gleichen Namens aus der Gattung Auchenia (Auchenia alpaca, Auchenia vicuna, Auchenia lama), deren Heimath das südliche Amerika ist. Die Alpacawolle ist ein feines flaumartiges Haar, von rothbraun bis schwarzer, selten weisser Farbe. Vicuñawolle oder Vigogne besteht aus seidenartigen, wenig gekräuselten Haaren von brauner Farbe und ausserordentlicher Feinheit; das im Handel vorkommende Vigognegarn ist ein Gemenge von Baumwolle und Schaf-

wolle. Die Wolle des Lamas ist der Alpacawolle ähnlich und kommt meistens mit dieser vermischt in den Handel.

Die chemische Technologie genannter Seidenhaare schliesst sich der der Schafwolle eng an, so dass (was Verhalten etc. anbetrifft) auf diese verwiesen werden kann.

2. Seide.

Die Seide ist ein von dem Maulbeerseidenspinner, Bombyx mori, gefertigter Faden, mit dem sich dessen Raupe vor ihrer Verpuppung zum Schutz umspinnt.

Die Zucht des Seidenspinners wurde schon vor Jahrtausenden in seiner ursprünglichen Heimath, China, betrieben. Heute züchtet man ihn ausser in China, Japan und Indien auch in Südeuropa, in Italien, Südfrankreich, Griechenland und der Levante.

Die kleinen dem Mohnsamen ähnlichen Eier des Schmetterlings werden in gut beleuchteten und ventilirten Brutzimmern bei einer Temperatur von 18°, die allmälig auf 25° gesteigert wird, ausgebrütet. Die europäischen Seidenzuchtanstalten, Magnanerien, beziehen die Eier (grains) grösstentheils aus Japan; 1350 wiegen ungefähr 1 g. Nach 10 bis 12 Tagen schlüpfen aus den Eiern junge Raupen; diese werden auf Hürden gebracht und mit den Blättern des Maulbeerbaumes, Morus alba, gefüttert. Die Raupen häuten sich während dieser Zeit viermal und nehmen rasch an Grösse zu; ausgewachsen sind sie 8 bis 10 cm lang, ungefähr 5 g schwer und milchweiss.

Nach dem 30. bis 33. Tage ihres Lebens hört die Raupe auf zu fressen, wird unruhig und sucht nach einem geeigneten Orte zum Einspinnen. Der Seidenzüchter setzt sie in dieser Periode auf dürre Maulbeerzweige, zwischen denen sie sofort anfängt, sich einzuspinnen.

Die hiezu nöthige Seidensubstanz ist von der Raupe während ihrer Lebenszeit in zwei Drüsen abgesondert, die an der Unterseite des Körpers liegen. In einem engen gewundenen Theile dieser Drüsen wird der Seidenstoff erzeugt, in einem geräumigeren Schlauch als klare helle Flüssigkeit aufgespeichert und schliesslich durch den Kanal, in dem er anfängt fest zu werden, als feiner Faden in die Spinnwarze entleert, wo er sich mit dem Faden der anderen Drüse zu einem Doppelfaden zusammenlegt und vollständig erhärtet.

Zunächst spinnt die Seidenraupe im weiteren Umkreis ein Netz aus wirren Fäden (Flockseide), das ihr als Gerüst für die späteren Arbeiten dient. Dann legt sie mit regelmässigen Kopfbewegungen Fadenwindung an Fadenwindung um sich herum, so eine dichte Umhüllung, den Cocon, bildend.

Wenn die Wandungen des Cocons eine gewisse Stärke erreicht haben, streift die Raupe die Haut ab und verpuppt sich. Die dem Thiere zunächst liegenden Fäden werden vorher von diesem zu einem pergamentähnlichen Häutchen verklebt. Im Querschnitt scheint also der Cocon aus drei Schichten zu bestehen, dem äusseren losen Fadengewirr, den regelmässigen, fest an einander gelegten Fadenwindungen und dem inneren pergamentähnlichen Häutchen. Die erste und letzte Schicht sind für die Spinnerei unbrauchbar und nur die mittlere Schicht,

die aus äusserst regelmässig gelegten Fadenwindungen besteht, ist technisch verwerthbar. Von dem ungefähr 3000 m langen ununterbrochenen Faden lassen sich nur 300 bis 600 m abhaspeln. Der ovale Cocon ist weiss oder auch gelb, 3 cm lang und 1.5 bis 2 cm dick.

Man sammelt die Cocons, sobald die Raupen sich in ihnen verpuppt haben und sucht die zur Fortzucht nöthigen, gut entwickelten Exemplare aus. Werden diese bei ca. 20° aufbewahrt, so schlüpfen 3 Wochen nach Beendigung des Einspinnens Schmetterlinge aus ihnen heraus. Sie paaren sich nach kurzer Zeit und sterben, nachdem das Weibchen 300 bis 500 Eier gelegt hat.

In den lediglich zur Gewinnung der Rohseide dienenden Cocons wird die Puppe getödtet, um eine Beschädigung der Seidenfäden durch den auskriechenden Schmetterling zu verhüten. Dies geschieht durch Erwärmen auf 75° oder durch Wasserdampf. Im letzteren Falle werden die Cocons nach dem Abpflücken der Flockseide 10 Minuten der Einwirkung des Dampfes ausgesetzt und dann getrocknet. Bei dieser Methode ist es jedoch nicht zu vermeiden, dass einige der Puppen platzen und die Seide beschmutzen.

Die getödteten Cocons werden sorgfältig sortirt und verhaspelt, diejenigen mit möglichst festem und glänzendem Faden zu Kettenseide, Organsin, die geringeren zu Einschlagseide, Trame, verarbeitet.

Das Abhaspeln des Fadens von dem Cocon geschieht in der Weise, dass man vorerst den die einzelnen Fadenwindungen zusammenklebenden Leim, der das trockene Abhaspeln verhindert, kurze Zeit durch siedendes Wasser erweicht und den Cocon dann in das Becken der Haspelmaschine, das mit lauwarmem Wasser angefüllt ist, bringt. Hier werden die Cocons so lange mit einem kleinen Reisigbesen geschlagen, bis sich das Ende des Fadens von dem Cocon abtrennt und an den Reisern fest hängt. Die Arbeiterin vereinigt nun die Fadenenden von 4 bis 18 Cocons, bringt sie auf den Haspel der Maschine und haspelt sie ab. Durch den vom Wasser erweichten Seidenleim werden diese Fäden beim Trocknen zu einem einzigen starken Rohseidenfaden (Grège) zusammengeklebt.

Je nachdem die Seide als Nähseide, als Ketten- oder Einschlagfaden (Schussfaden) zu Geweben Verwendung finden soll, werden mehrere Rohseidenfäden unter stärkerer oder schwacher Drehung vereinigt (gezwirnt).

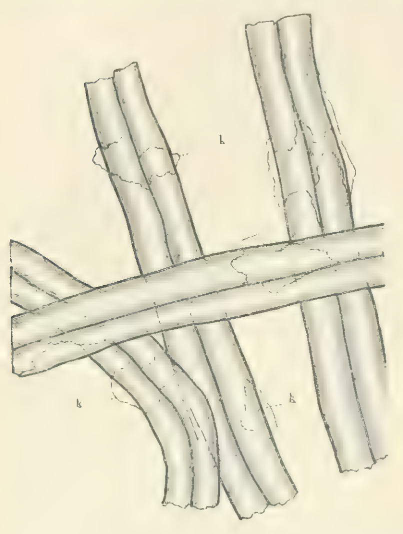
Die zurückbleibenden todten Puppen finden zur Oelbereitung und als Dünger Verwendung.

Neuerdings verarbeitet man auch die früher werthlosen Seidenabgänge, das äussere Fädengewirr und die pergamentähnliche Schicht der Cocons, ferner die von den Schmetterlingen durchbohrten oder beim Dämpfen beschmutzten Cocons dergestalt, dass man sie mit Sodalösung kocht und ähnlich wie Baumwolle kämmt und verspinnt (Floretseide).

Der Coconfaden ist stets ein Doppelfaden (Fig. 7), entsprechend seiner Entstehung aus der Doppeldrüse der Seidenraupe, verklebt und umgeben von dem Seidenleim. Wird durch Kochen im Seifenbade der Seidenleim entfernt (Entbasten der Seide), so zerfällt der Doppelfaden in einfache Fäden. Jeder einfache Faden ist ein etwas flachgedrückter Cylinder, im Gegensatz zur Wolle und den Pflanzenfasern glatt und ohne irgendwelche zellenförmige Struktur die Farbe

ist weiss oder gelb; der Durchmesser beträgt 0,009 bis 0,026 mm. 2570 bis 3650 m wiegen 1 g.

Der Glanz, die Festigkeit und Elasticität der Seide sind ausserordentlich gross. Mit Recht schätzt man die Seide ihres Glanzes und ihrer anderen werthvollen Eigenschaften wegen am höchsten unter den Faserstoffen.


Fig. 7. Seidenfaser.

Die Festigkeit der Seide beträgt ungefähr 2/3 von der eines Eisendrahtes mit gleichem Durchmesser. Seide lässt sich um 15 bis 20% ihrer ursprünglichen Länge ausdehnen, eine Eigenschaft, die beim Strecken, Glossiren und Lustriren dieser Faser verwerthet wird. Die Seide ist stark hygroskopisch; ihre mittlere Feuchtigkeit beträgt 12%; sie nimmt jedoch in feuchter Luft bis 30% ihres eigenen Gewichtes an Wasser auf, ohne eigentlich nass zu erscheinen. Bei 110° ist sie vollständig trocken und bei 170° verkohlt sie.

Da es natürlich für den Seidenhandel von der grössten Wichtigkeit ist, beim Ankauf der Seide deren Feuchtigkeitsgehalt genau zu kennen, so sind in etwa 37 Mittelpunkten der Seidenindustrie sogen. Konditioniranstalten errichtet worden, in denen der Feuchtigkeitsgrad der Waare bestimmt wird. Fig. 8 stellt einen Konditionirapparat im Aufriss und Fig. 9 einen solchen im Querschnitt dar.

Durch das Rohr A tritt der durch einen Ofen im Keller auf 110° erhitzte trockene Luftstrom in die Kammer B ein, steigt in 32 vertikalen Röhren in den Obertheil des Apparates und gelangt in die Trockenkammer D. In dieser hängen

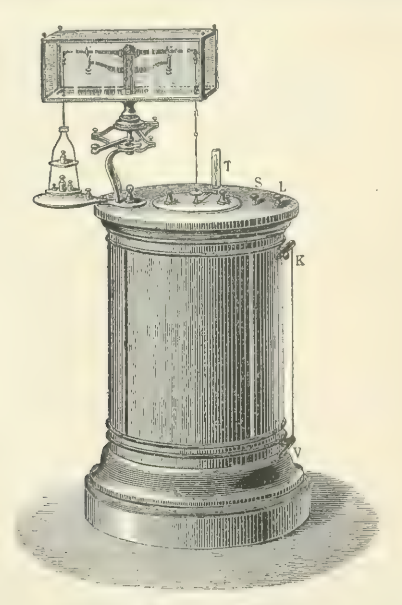


Fig. 8. Konditionirapparat.

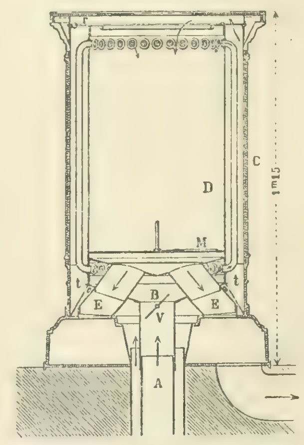


Fig. 9. Querschnitt.

die zu prüfenden genau gewogenen Seidensträhne an Häckchen, die mit einem durch den Deckel gehenden Draht an dem einen Arme der Waage befestigt sind. Ein

zweiter Luftstrom tritt schwach angewärmt durch das das Rohr *A* umgebende Rohr in den Apparat, umspült die Röhren zwischen den Cylindern *C* und *D* und gelangt durch die Oeffnung des Raumes *r* ebenfalls in die Trockenkammer *D*. Durch Schliessen dieser Oeffnung und der Klappe *V* lassen sich sowohl der lauwarme als auch der heisse Luftstrom leicht so reguliren, dass man jede gewünschte Temperatur bis 110° herstellen kann. Zum Ablesen der Temperatur dient das Thermometer *T*.

Der Luftstrom trocknet die Seide bei 110° in 30 bis 45 Minuten und entweicht durch *E*. Aus dem Gewichtsverlust berechnet man das Gewicht der absolut trockenen Seide; fügt man diesem Gewichte 11% hinzu, so erhält man das Normalhandelsgewicht der Seide.

Chemische Zusammensetzung der Seidenfaser. Die rohe Seide besteht aus ca. 66% eigentlicher Seidensubstanz, Fibroin, und aus dem diese umhüllenden Seidenleim, Sericin (Seidengummi, Seidenbast), einer leimähnlichen Substanz, die ausser wenig Wachs und Fett auch den Farbstoff der gelben Seiden beigemischt enthält.

Das Fibroin wird durch Behandeln der Rohseide mit 5%iger kalter Natronlauge als Rückstand erhalten; seine Zusammensetzung drückt Cramer durch die Formel $C_{15}H_{23}N_5O_6$ aus. Fibroin bläht sich auf dem Platinblech auf und hinterlässt eine schwerverbrennliche Kohle. Alkohol und Essigsäure, ferner Zucker, Tannin und viele Metallsalze werden von Fibroin hartnäckig zurückgehalten.

Beim Auskochen der Rohseide mit Wasser geht der Seidenleim (Sericin) in Lösung, nicht aber das Wachs, Fett und der Farbstoff, die dem Seidenleim beigemengt sind. Alkohol, Aether, Gerbsäure und Metallsalze erzeugen in dieser Lösung Niederschläge. Eine Lösung, die 6% Sericin enthält, erstarrt beim Erkalten gallertartig. In reinem Zustand ist das Sericin ein trockenes, farbloses Pulver, dem von einigen Forschern die Zusammensetzung $C_{15}H_{25}N_5O_8$ zugeschrieben wird. Nach dieser Formel könnte das Sericin als ein Oxydhydrat des Fibroins angesehen werden:

$$C_{15}H_{23}N_5O_6 + H_2O + O = C_{15}H_{25}N_5O_8.$$

Durch andauerndes Kochen mit Wasser wird die Faser geschwächt.

Konzentrirte Mineralsäuren üben eine zerstörende Wirkung auf die Seide aus. Konzentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen die Seide zu einer braunen bis violetten schleimigen Flüssigkeit; in mässiger Verdünnung greifen sie die Faser fast gar nicht an oder lösen doch nur das Sericin. Gasförmige Salzsäure zerstört die Faser, ohne sie zu verflüssigen.

Konzentrirte Salpetersäure oxydirt die Seide zu Oxalsäure und Pikrinsäure; verdünnte Salpetersäure färbt sie unter Bildung von Xanthoproteïnsäure dauernd gelb, ohne sie wesentlich anzugreifen.

Arsensäure und Phosphorsäure entfernen in 5%iger Lösung den Seidenleim von dem Fibroin, das sie nicht angreifen. Sie können daher an Stelle der Seife zum Degummiren Verwendung finden.

Kaliumpermanganat und freie Uebermangansäure oxydiren die Seide, wobei das gebildete Mangansuperoxydhydrat die Faser braun färbt. Diese Färbung kann durch schweflige Säure entfernt werden; nur färbt sich die so gebleichte Seide mit Alkalien leicht gelb, ein Umstand, der die Anwendung des Kaliumpermanganat als Bleichmittel ausschliesst.

Zum Bleichen der Seide verwendet man meistens schweflige Säure.

Kaliumbichromat und freie Chromsäure färben schwach olivgrün, indem sie von der Faser absorbirt und waschecht befestigt werden. Konzentrirte Chromsäure löst die Seide vollständig auf.

Eisessig entzieht in der Kälte gefärbter Rohseide den Farbstoff, ohne das Sericin zu lösen. In der Hitze löst aber Eisessig, ebenso geschmolzene Oxalsäure und Citronensäure, die Seide auf.

Konzentrirte Lösungen der kaustischen und kohlensauren Alkalien zerstören die Seide; stark verdünnt lösen sie zwar nur den Seidenleim, finden aber dennoch nur selten zum Degummiren Verwendung, da sie Glanz und Festigkeit der Seide verringern.

Neutrale Seifenlösungen bewirken in der Wärme eine leichte und vollständige Lösung des Seidenleims und das Fibroin bleibt weiss und glänzend zurück. Die Seife ist daher am geeignetsten zum Degummiren. Doch wird bei zu langer Einwirkung siedender Seifenlösung auch das Fibroin allmälig angegriffen.

In Ammoniak löst sich das Fibroin selbst in der Wärme nicht, wohl aber in ammoniakalischer Kupferoxyd- und Nickeloxydlösung.

Kalk und Baryt entfernen den Seidenleim und greifen bei längerer Einwirkung auch das Fibroin an.

Borax und Wasserglas wirken ähnlich wie Seife; sie sind daher zum Degummiren geeignet.

Chlor und unterchlorigsaure Salze zerstören die Seide, sie sind als Bleichmittel also unbrauchbar.

Die Salze verschiedener Metalle, wie Thonerde, Zinn, Eisen, Kupfer, Blei, werden von der Seide in grosser Menge (bis zum vierfachen Gewicht) absorbirt, zersetzt und als weniger lösliche basische Salze auf der Faser zurückgehalten.

Konzentrirte Chlorzinklösung löst Seide zu einer dicken klebrigen Flüssigkeit. Auch die wässerige Lösung eines Gemisches von Kupfersulfat, Glycerin und Natronlauge ist ein Lösungsmittel für Seide. Da das Gemisch Wolle und Baumwolle nicht angreift, dient es zur Unterscheidung dieser Farbstoffe von der Seide.

Wilde Seide.

Ausser dem Maulbeerseidenspinner, Bombyx mori, umgeben sich bei der Verpuppung auch andere Raupen aus der Familie der Spinner, Bombycidae, mit einem Seidengespinnst, das man zum Unterschiede von der echten, wilde Seide nennt.

Am wichtigsten ist das Gespinnst der Raupe des Schmetterlings Antheraea mylitta, Tusser- oder Tasarseide.

Der Tusserspinner ist über ganz Indien und Südchina verbreitet. Zur Zeit seiner Umwandlung in die Puppe spinnt er einen verhältnissmässig grossen Cocon, der mit einem stielförmigen Halter an einem Baumzweig befestigt ist und von der Raupe während des Spinnens mit einer aus harnsaurem Natron bestehenden Masse imprägnirt und zusammengeleimt wird. Vor dem Abhaspeln wird diese Masse durch Kochen mit alkalischen Mitteln erweicht und der Faden wie die Bombyxseide abgehaspelt.

Die Tusserseide hat eine glänzende hellbraune Farbe, die sehr dauerhaft, nicht wie bei der ächten Seide durch Degummiren entfernt werden kann. Als Bleichmittel bedient man sich in neuerer Zeit mit Erfolg des Wasserstoffsuperoxyds.

Die Tusserseide wird zu braunen Seidenstoffen, namentlich aber zu Plüschen (Sealskins) und Fellimitationen verarbeitet, da sie sich ihrer Festigkeit und Elasticität wegen vorzüglich hiezu eignet. Die Fäden sind dicker als die der Bombyxseide und bestehen ebenfalls wie diese aus zwei einzelnen Fasern, die aber nicht strukturlos sind, sondern ihrerseits wieder aus vielen kleinen Fäserchen bestehen.

Auch das chemische Verhalten der wilden Seide ist von dem der ächten verschieden.

In konzentrirter Chlorzinklösung löst sich die Tusserseide nur schwierig, während die ächte Seide sofort gelöst wird. Auch gegen Kupferoxydammoniak, Chromsäurelösung und Natronlauge ist ihre Widerstandsfähigkeit grösser als die der Bombyxseide.

Künstliche Seide.

Zur Herstellung dieser von H. de Chardonnet entdeckten, sogen. künstlichen Seide wird eine Lösung von 6,5 Thln. Nitrocellulose in 100 Thln. eines Gemisches von 38 Thln. Aether und 42 Thln. Alkohol in ein Kupfergefäss gebracht, und unter hohem Druck durch ein feines Kapillarrohr gepresst. Der austretende Faden wird sofort durch ge-

eignete Vorrichtungen auf die Stärke der natürlichen Seide ausgereckt und mit Wasser gespült; er erhärtet hierbei und wird kontinuirlich auf einem Haspel aufgewickelt; später wird er mit verdünnter Salpetersäure denitrirt und durch Behandlung mit phosphorsaurem Ammoniak unverbrennlich gemacht.

Die künstliche Seide hat zwar den Glanz, nicht aber die Widerstandsfähigkeit der natürlichen. Sie absorbirt durch Endosmose Farbstoffe und Salze. Da die Ansichten über den Werth der künstlichen Seide noch sehr getheilte sind, gehen wir hier nicht näher auf sie ein.

Statistik der Faserstoffe.

Statistisches über Baumwolle (Witt, Faserstoffe. Neumann-Spallart, Weltwirthschaft).

Die Baumwollindustrie hat in den letzten 25 Jahren einen grossartigen Aufschwung genommen. Noch zu Anfang unseres Jahrhunderts zählte die Produktion des Rohstoffes nach Hunderttausenden von Ballen, während sie gegenwärtig nach Millionen zählt und der Werth der daraus fabrizirten Waaren z. B. für 1883 auf ca. 6040 Millionen Mark geschätzt wurde.

Die Vereinigten Staaten weisen die bedeutendste Baumwollproduktion auf. Obwohl die Kultur dieser Faser in den Vereinigten Staaten während des amerikanischen Sezessionskrieges derart eingeschränkt wurde, dass man nothgedrungen während der Jahre 1862 bis 1867 in den indischen und ägyptischen Produkten einen Ersatz suchen musste, haben die Vereinigten Staaten sehr bald wieder ihre alte herrschende Stellung zurückgewonnen und seitdem auch zu halten verstanden.

Die Baumwollernten der Vereinigten Staaten werden durch die nachfolgende Tabelle veranschaulicht.

Jahr	Millionen engl. Pfund	Jahr	Millionen engl. Pfund
1791	2	1861—65	531
1801	48	1865—69	1153
1811	80	1870—74	1792
1821	180	1875—79	2338
1831	385	1880	3199
1834	460	1885	3182
1841—45 (im Durchschnitt)	816	1888	3439
		1889	3627
1851—55	1254	1890	4316

In Folge des nordamerikanischen Krieges nahm die Baumwollkultur in Britisch-Ostindien einen derartigen Aufschwung, dass die Produktion von 462 000 Ballen im Jahre 1858 auf fast 2 Millionen Ballen in den 60er Jahren stieg. Als aber Amerika nach dem Frieden seine Anpflanzungen wieder erhöhte, und da man die amerikanische Baumwolle höher schätzte, nahm die Produktion in Ostindien von 1872 bis 78 wieder ab, um sich vom Jahre 1879 an, begünstigt durch einen weniger günstigen Ausfall in der Qualität der amerikanischen Faser und durch den inzwischen enorm gesteigerten Bedarf an Baumwolle, wieder stetig zu heben.

Die dritte Stelle unter den Produktionsländern nimmt Aegypten ein, für das die Kultur dieser Faser in erster Reihe von ausserordentlicher Wichtigkeit für den Wohlstand ist.

In Brasilien ist die Baumwollkultur in letzter Zeit zurückgegangen.

Als weitere Produktionsländer sind noch zu nennen die Türkei, Persien, Java, China, Japan, Russland, Westafrika, Peru, Chile, Australien u. s. w.

Einen Ueberblick der Baumwollproduktion der Welt gewinnt man durch folgende Zusammenstellung (in Millionen Kilogramm per Jahr):

	1880 bis 1884				
Vereinigte Staaten von Amerika	1334	1529	1560	1646	1959
Britisch Ostindien	290	318	371	462	396
Aegypten	126	132	129	142	180
Mexiko	23	23	23	23	23
Brasilien (Export)	21	19	22	13	12
Peru und Chile (Export)	2,5	3,2	3,8	3,3	4,1
Venezuela, Columbia und Britisch Westindien (Export)	1,6	0,4	0,3	0,3	0,4
Türkei und Persien	21	21	21	21	21
Central- und Ostasien	296	296	296	308	316
Australien und andere Länder (Export)	2,7	2,9	3,7	4,6	8,1

England verarbeitet die grössten Mengen Baumwolle, nämlich 33% der Gesammtmenge, wie denn auch dieses Land den Baumwollhandel der ganzen Welt an sich gerissen hat. Hinter England folgen die Vereinigten Staaten von Amerika mit 25 %, während die kontinentalen Staaten Europas 1886 bis 1890 nur 752 Millionen Kilogramm, oder 35 %, verarbeiteten.

Aus der nachfolgenden Tabelle ist der Baumwollverbrauch der einzelnen Länder zu ersehen.

	1884—1886	1886—1890
	(im Jahresdurchschnitt in Millionen Kilogramm)	
Grossbritannien und Irland	652	700
Vereinigte Staaten von Amerika	473	529
Schweiz	22	23
Deutsches Reich	171	201
Belgien	21	22
Frankreich	106	115
Niederlande	12	10
Canada	12	15
Spanien	47	49
Schweden	10	11
Oesterreich-Ungarn	83	90
Italien	56	60
Finnland	3	3
Russland	135	147
Portugal	4	5
Norwegen	2	2
Indien	40	120
Serbien	0,26	0,24
Rumänien	0,38	0,46
Bulgarien	0,21	0,25
Dänemark	0,05	0,04

Die Grösse der Baumwollindustrie in den einzelnen Staaten veranschaulicht auch die Zahl der für die Verarbeitung der Baumwolle thätigen Spindeln:

	Jahr	Anzahl der Baumwollspindeln	Mechan. Webstühle
England	1890	44 504 819	615 714
Vereinigte Staaten	1890	15 497 300	250 000
Deutsches Reich	1890	5 500 000	245 000
Frankreich	1890	4 914 547	72 784
Russland	1883	3 600 000	90 000
Ostindien	1891	3 272 988	24 670
Oesterreich-Ungarn	1891	2 898 610	49 650
Spanien	1883	1 885 000	7 559
Schweiz	1888	1 798 000	23 721
Italien	1890	1 800 000	30 000
Belgien	1883	800 000	?

	Jahr	Anzahl der Baumwollspindeln	Mechan. Webstühle
Niederlande . . .	1883	300 000	?
Schweden	1884	300 000	?
Brasilien	1885	225 000	4 836
Griechenland . . .	1884	80 000	600
Japan	1890	380 000	?

Die Entwickelung der deutschen Baumwollindustrie ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Es betrug im deutschen Zollgebiet

im Jahre	die Einfuhr von Rohbaumwolle in Tonnen	die Ausfuhr von Baumwollwaaren in Tonnen
1860	82 600	8 310
1870	104 000	8 840
1875	154 000	11 000
1881	157 070	21 893
1883	189 093	22 786
1885	166 771	
1887	212 033	
1888	194 443	
1889	244 044	
1890	250 560	
1891	259 742	
1892	240 920	

Der Bedarf an feinsten Garnen wird fast ausschliesslich aus England gedeckt. Im Jahre 1891 belief sich Deutschlands Import von fremden Gespinnsten auf 15 871 Tonnen.

Als Spezialitäten[1]) sind zu nennen die Fabrikation von Näh- und Strickgarn, in denen Sachsen, Bayern, Baden und das Elsass es zu hoher Vollendung gebracht haben; türkischroth gefärbte Garne bilden einen hervorragenden Exportartikel.

Die Baumwollweberei erzeugt nicht nur fast alle im Inlande gebrauchten Artikel, sondern exportirt auch, wie aus der Tabelle oben ersichtlich, in grossem Massstabe. Glatte Gewebe, wie Calico, Shirtings etc. werden hauptsächlich in Bayern (Augsburg), im Elsass und Schlesien gefertigt. Für Velvets und sammetartige baumwollene Stoffe sind Hannover, Ettlingen (Baden) und Berlin zu erwähnen, deren Fabrikate zu den besten des Kontinents gehören und stark exportirt werden. Die Buntweberei steht besonders im Elsass, in der Rheinprovinz, Westphalen und Schlesien in hoher Blüthe. Biber, Nessel, Hemdenflanelle, Piqués, Satins, bunte Tisch-, Bett-, Kleider- und Schürzenzeuge werden stark exportirt.

Auf hoher Stufe stehen auch Bleicherei, Färberei und Appretur baumwollener Gewebe; sie bilden im Elsass, in Schlesien und Bayern bedeutende Industriezweige.

Die Möbelstoff- und Kleiderstoffdruckerei hat ihren Hauptsitz im Elsass, in Elberfeld und Düsseldorf; sie hat sich ebenfalls zu einer bedeutenden Industrie entwickelt.

Statistisches über Flachs. Die bedeutendste Flachsproduktion hat Russland; es erzeugt, ebenso wie die Niederlande, mehr Bastfaser, als es selbst verarbeiten kann. Der Ueberschuss wird nach England, Irland und Deutschland ausgeführt. In Folge des Rückganges der Flachspreise macht sich in den meisten Ländern Europas, hauptsächlich in Oesterreich-Ungarn, im Deutschen Reiche, in Frankreich, in Irland auch ein Rückgang des Flachsbaues bemerkbar.

Die Ausdehnung und der Ertrag der Flachskultur in den europäischen Staaten wird von v. Juraschek wie folgt geschätzt:

---

[1]) Amtlicher Katalog der Sonderausstellung des Deutschen Reiches auf der Columbischen Weltausstellung.

Flachsbau in Europa um 1890.

	im Jahre	Ausdehnung Hektar	Einheitsertrag Kilogramm	Totalertrag Kilogramm
Russland . .	1890	1 622 500	254	341 100 000
Deutschland .	1883	108 297	410 (?)	44 402 000
Oesterreich .	1890	90 604	425	38 548 000
Frankreich .	1890	32 174	685	22 034 300
Belgien . .	1890	40 078	510	20 439 800
Irland . . .	1890	39 232	490 (?)	19 623 680
Italien . . .	1890	55 271	378	18 700 000
Niederlande .	1889	17 070	546	9 323 600
Ungarn . .	1890	12 044	428	5 160 700
Schweden . .	1890	6 301	329	2 078 500
Finnland . .	1890	?	?	1 890 045
Dänemark . .	1881	1 925	290 (?)	558 250
Grossbritannien	1890	994	470 (?)	467 180
Griechenland .	1875	388	312	121 000
	Zusammen	2 026 878	—	524 447 055

In den Vereinigten Staaten sind Flachsproduktion und Leinenindustrie nicht bedeutend. Die grössten Massen Flachs importirt England und besonders Irland; die Leinwandindustrie dieses Landes steht in höchster Blüthe, irländische Fabrikate sind ausserordentlich geschätzt. In Grossbritannien wurden im Jahre 1871 109 Mill. Kilogramm und 1891 85 Mill. Kilogramm Flachs (inklus. Flachsheede) eingeführt.

Folgende Zahlen aus dem Jahre 1879 und 1880 veranschaulichen die Grösse der Leinenindustrie dieser Länder:

	Spinnereien	Spindeln	Mech. Webstühle
England .	101	191 000	4 100
Schottland	155	265 000	16 800
Irland .	144	809 000	19 600

Im Deutschen Reiche betrug 1878 die Anbaufläche noch 133 890 Hektar, mit einem Ertrage von 125 347 000 kg Flachs, 1883 dagegen, wie aus der obigen Tabelle ersichtlich, nur noch 108 297 Hektar. Die deutsche Flachsindustrie ist daher darauf angewiesen, ihren Bedarf aus anderen Ländern, grösstentheils Russland, zu importiren. Folgende Zusammenstellung zeigt die Einfuhr von Flachs in das deutsche Zollgebiet:

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr in Tausenden Kilogramm	Mehreinfuhr
1880	36 369	23 230	13 139
1885	57 168	34 157	23 011
1888	63 091	40 539	22 552
1890	60 691	26 248	34 443
1891	57 936	28 733	29 203
1892	56 882	25 951	30 931

Der in Deutschland selbst produzirte Flachs wird in bedeutendem Massstabe in einer Hausindustrie der Landwirthe verarbeitet, so dass genauere statistische Angaben über die in Deutschland verbrauchte Flachsmenge nicht gegeben werden können. Die Industrie ist eine uralte, allmälig wird aber auch hier das Handspinnrad und der Handwebestuhl durch maschinelle Einrichtungen ersetzt. Es werden gegenwärtig ca. 273 600 Feinspindeln, 30 400 Zwirnspindeln, 13 500 mechanische und etwa 150 000 Handwebestühle gezählt.

Die Hauptsitze für die deutsche Leinenindustrie sind Schlesien (Damastweberei), Westphalen (bes. Bielefeld), Sachsen, Bayern und Württemberg. Hier werden fabrizirt Hemden- und Bettleinen, Hand- und Taschentücher, Tischtücher in Jacquard und Damast, Drilliche, Inlets, Segeltuche etc.

Statistisches über Hanf. Der bedeutendste Hanfproduzent in Europa ist Russland; 1881 wurden in diesem Lande 550 300 Hektar mit Hanf bebaut und durchschnittlich 100 bis 120 Mill. Kilogramm Hanfbast geerntet.

An zweiter Stelle steht Italien, dessen Anbaufläche sich 1870 auf 134 871 Hektar, 1891 dagegen nur 104 796 Hektar belief. (Produktion s. Tabelle.)

Von anderen Staaten haben noch Ungarn, Frankreich (mit 84187 Hektar im Jahre 1885 und 51602 Hektar 1891), Oesterreich (46088 Hektar 1890, 43959 Hektar 1892) und das Deutsche Reich (mit 15255 Hektar Anbaufläche im Jahre 1883) bedeutendere Produktionen.

In den Vereinigten Staaten ist seit den 50er Jahren die Hanfproduktion zurückgegangen; sie belief sich 1859 auf ungefähr 74 Mill., 1889 (mit 25054 Acres Anbaufläche) auf ungefähr 11 Mill. Kilogramm.

Die nachfolgende Tabelle gewährt nach den Angaben Grothe's für das Jahr 1880 (I) und Neumann-Spallart resp. v. Juraschek für die Jahre 1883 bis 1885 (II) und 1890 (III) eine Uebersicht der Produktion und Verbrauches von Hanf:

Länder	I. Produktion	I. Import	I. Export	I. Verbrauch	II. Produktion	III. Produktion
	(in Millionen Kilogramm)					
Russland	120,0	—	64,0	56,0	120,00	122,00
Italien	96,0	—	40,0	56,0	73,41	79,20
Ungarn	70,0	—	4,4	65,6(?)	41,46	47,72
Frankreich	50,4	18,8	1,2	68,0	41,49	37,18
Oesterreich	20,5	4,0	—	24,5(?)	23,21	26,35
Deutschland	10,6	54,5	34,6	30,5	15,00(?)	10,00
Ver. St. v. Amerika	12,7	3,7	—	16,4	5,10	11,69[1]
Aegypten	8,0	—	5,0	3,0	8,00	?
Belgien	2,5	1,5	—	4,0	0,80	0,62
Spanien	1,2	2,0	—	3,2	1,00	1,00
Skandin. Staaten	1,0	15,0	—	16,0	1,00	1,00
Holland	0,6	1,4	0,1	1,9	0,27	0,24[1]
Finnland	—	—	—	—	0,80	1,00
Rumänien	1,6	—	0,6	1,0	2,60	2,60
Grossbritannien	—	45,0	—	45,0	—	—
Zusammen	395,1	145,9	149,9	391,1	334,14	340,60

Die Philippinengruppe exportirt seit den 60er Jahren den sogen. Manilahanf. Während die Ausfuhr sich noch im Jahre 1871 nur auf 29 Mill. Kilogramm belief, ist sie 1891 auf 79 Mill. Kilogramm gestiegen.

Statistisches über Jute. Ostindien, das grösste Produktionsland dieser Faser, führte an roher Jute aus:

im Jahre 1828	364 Cwts.[2])
„ „ 1856	700 000 „
„ „ 1869/70	3 361 852 „
„ „ 1885/86	7 782 435 „
„ „ 1890/91	11 985 967 „

Ausserdem verarbeitet Ostindien selbst rohe Jute in grossen Mengen, hauptsächlich zu Säcken für Wolle, Getreide, Kaffee etc.

1883 erhielten von ungefähr 370 000 nach Europa exportirten Tonnen Jute (auch Säcke)

England	280 000 Tonnen
Deutschland	41 000 „
Frankreich	40 800 „
Oesterreich-Ungarn	17 300 „
Belgien	10 200 „
Italien	6 000 „

Auch die Vereinigten Staaten sind bedeutende Abnehmer dieses Artikels.

Deutschland verarbeitete 1891 ca. 82 000 Tonnen Rohjute. Es wurden 76 700 Feinspindeln, 2000 Zwirnspindeln und 3600 mechanische Webstühle gezählt.

---

[1]) 1889.

[2]) 1 Cwt. = 50,8 kg.

Statistisches über Wolle. Während Europa noch im Jahre 1861 etwa 224 Millionen Schafe gegen 71 Millionen der aussereuropäischen Länder zählte, ist gegenwärtig in Folge der Vermehrung der Bevölkerung von 286 Millionen (1861) auf 400 Millionen (1890) und der damit Hand in Hand gehenden Vermehrung des Ackerlandes auf Kosten des Weidelandes in Europa die Zahl der Schafe um 45 Millionen gesunken.

Die Wollproduktion des Deutschen Reiches schätzt man für die Mitte der 60er Jahre auf 34,5 Mill. Kilogramm, heute beträgt sie wenig über 25 Millionen.

Der Umstand also, dass die Wollproduktion zu einem Nebenzweige der europäischen Landwirthschaft wurde, zwang die Industrie zum Import aus aussereuropäischen Ländern, wodurch deren Schafzucht begünstigt und der Welthandel bedeutend verschoben wurde.

Diese Veränderung wird durch folgende Tabelle veranschaulicht:

	Zahl der Schafe in Millionen	
	1860	1890
Russland	52	48
England	40	31,7
Frankreich	35	22,9
Deutsches Reich	33,2	19,9
Oesterreich	30,5	15
Spanien	20	17
Nordamerika	26	43
Argentinien	11,8	103
Kapland	6,8	13,5
Australien	21,6	105

Die Wollproduktion stellt sich in

I. Europa

	im Jahre	auf Mill. Kilogramm
Russland	1888	118,62
Grossbritannien und Irland	1890	62,52
Frankreich	1890	59,18
Spanien	1880	30,00
Deutsches Reich	1883	25,59
Ungarn	1884	19,57
Italien	1890	11,97
Oesterreich	1890	4,14
Portugal	1870	5,36
Belgien	1890	0,50
Schweden	1890	1,80
Die übrigen Staaten (circa)		35,24
		374,49

II. Ausser-Europa

	im Jahre	auf Mill. Kilogramm
Australien, Ausfuhr	1889	236,21
Vereinigte Staaten	1890	125,30
Argentinische Rep., Ausfuhr	1890	118,21
Uruguay „	1890	21,94
Kapkolonie „	1890	29,81
Britisch-Ostindien „	1890/91	9,69
Natal „	1890	12,16
Asiatische Türkei „	1890	7,94
Britisch-Nordamerika	1890	4,00
Andere fremde Wolle (circa)		40,00
		605,26

Australien und Argentinien nehmen jetzt als Produktionsländer die erste Stelle ein. Allein es ist anzunehmen, dass die Schafzucht in diesen Ländern keiner Steigerung mehr fähig ist; das Weideland reicht kaum noch für den vorhandenen Bestand aus.

Wenn auch die Schafzucht in Europa und damit die eigene Wollproduktion stark zurückging, so hat sich die europäische Wollindustrie, die die von anderen Ländern produzirte Wolle verarbeitet, in überraschender Weise gehoben. Die ersten Stellen in der Wollindustrie nehmen England, in Amerika die Vereinigten Staaten, dann Frankreich und das Deutsche Reich ein.

In England waren zur Verarbeitung der Wolle vorhanden:

1870	4 958 006	Spindeln	115 484	Kraftstühle
1885	6 144 594	„	139 902	„
1890	6 574 347	„	131 506	„

In Frankreich:

			Webstühle	
			Mechanische	Hand-
1873	2 898 929	Spindeln	23 725	—
1885	3 266 107	„	46 319	30 101
1887	3 151 871	„	44 682	25 399
1890	3 329 138	„	—	—

Im Deutschen Reich:

			Webstühle	
			Mechanische	Hand-
1861	1 369 759	Spindeln	—	—
1875	2 654 825	„	30 447	46 901
1892 (circa)	3 597 931	„	[1]	—

Die Wollproduktion und den Wollimport Deutschlands veranschaulicht folgende Tabelle:

Im Jahre	Wollproduktion in Mill. Kilogramm	Wolleinfuhr in das deutsche Zollgebiet in Mill. Kilogramm	
1834	21,49	4,51	
1846	28,05	7,48	
1858	27,90	14,46	
1870	33,12	52,41	
1880	25,25	68,75	
1885	circa 24	98,79	
1888	„	131,53	
1890	„	128,61	
1891	„	144,41	(im Werthe von 245 Mill. Mark)
1892	„	159,05	(„ „ „ 251 „ „)

Der Gesammtexport an Fabrikaten der Wollwaarenindustrie (Garne, Zeuge, Strumpf- und Posamentirwaaren) belief sich im Jahre 1891 auf 33,69 Mill. Kilogramm im Werthe von 254 Mill. Mark, während in demselben Jahre der Import von fremden Wollwaaren (Garnen, Zeugen etc.) 20,34 Mill. Kilogramm im Werthe von 101 Mill. Mark betrug.

Unter den deutschen Wollfabrikaten sind besonders zu erwähnen Tuche, Buckskins und Konfektionsstoffe, deren Hauptfabrikationsorte der Niederrhein, Brandenburg, Schlesien, Sachsen und die Niederlausitz sind. Möbelstoffe werden besonders in Chemnitz und Elberfeld angefertigt, Möbelplüsche in der Rheinprovinz und Westphalen. Ferner ist die Shawlindustrie (Berlin und Bayerisches Voigtland) und die Teppichindustrie (Schmiedeberg in Schlesien, Cottbus) von Bedeutung.

Statistisches über Seide. Die bei weitem grössten Mengen Seide produzirt China. Die Ausfuhren dieses Landes haben sich innerhalb der letzten 20 Jahre um das Dreifache vermehrt. Im Jahre 1870 belief sich die Ausfuhr auf 3,78 Mill. Kilogramm, im Jahre 1891 auf 10,44 Mill. Kilogramm im Werthe von 149 Mill. Mark. Rechnet man dazu den Seidenverbrauch in China selbst, so kann man die Seidenproduktion Chinas auf über 11 Mill. Kilogramm schätzen.

---

[1] Eine Zählung der Spindeln und Webstühle fand seit 1875 nicht mehr statt.

Der nächstgrösste Seidenproduzent ist *Japan*, dessen Ausfuhr nach Europa und Amerika im Jahre 1878 auf 1,3 Mill. Kilogramm und gegenwärtig auf über 5 Mill. Kilogramm zu veranschlagen ist.

Die Fortschritte der Seidenzucht in *Ostindien* sind unerheblich. Die dortigen Seidenindustrien beziehen den grössten Theil ihres Bedarfs aus dem Auslande (s. Tabelle).

Der Hauptsitz des europäischen Seidenbaues ist *Italien*, das ausser den einheimischen auch beträchtliche Quantitäten importirter Cocons verarbeitet. Die Produktion der Rohseide stieg von 2,2 Mill. Kilogramm im Jahre 1865 auf 3,3 Mill. Kilogramm im Jahre 1891.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Produktionsländer der Seide übersichtlich mit Angabe ihrer Produktionsmengen an Rohseide zusammengestellt (v. *Juraschek*, Weltwirthschaft, S. 498).

Rohseidenproduktion in Kilogramm.

I. Europa 1890.		II. Ausser-Europa 1890.	
Italien	3 443 000	China	11 000 000
Frankreich	650 000	Japan	6 000 000
Oesterreich-Ungarn	245 000	Ostindien	1 500 000
Balkanstaaten	154 000	Asiatisches Russland	656 000
Spanien	84 000	Syrien, Kleinasien	571 000
Schweiz	40 000	Persien	275 000
Portugal, europäisches Russland etc.	4 000	Hinterindien	270 000
		Cypern u. and. aussereuropäische Gebiete	100 000
	4 620 000		20 372 000

Frankreich ist weniger als Produktionsland, obwohl auch hier in der Umgebung von Montpellier Seidenraupenkulturen betrieben werden, sondern als Hauptplatz des europäischen Seidenhandels und der Verarbeitung der Rohseide beachtenswerth (hauptsächlich Lyon und Marseille). Die Industrie Frankreichs hat verarbeitet

im Jahresdurchschnitt 1827—36	1 554 000 kg
im Jahre 1885	3 218 822[1])
„ „ 1888	3 859 232
„ „ 1890	2 893 086
„ „ 1891	3 892 942

Den jährlichen Verbrauch *Englands* an Rohseide schätzt man auf 2 Mill. Kilogramm.

Bedeutende Seidenindustrien haben noch *Italien*, die *Schweiz*, *Oesterreich-Ungarn* und das *Deutsche Reich*.

Die deutsche Industrie hat ihren Hauptsitz in dem Bezirk Crefeld, in dem beschäftigt wurden:

	1889		1890		1891	
	Webstühle		Webstühle		Webstühle	
	Mechan.	Hand-	Mechan.	Hand-	Mechan.	Hand-
für Sammet	2 298	8 006	3 104	7 893	2 508	3 954
„ Seide	2 270	15 118	2 487	14 263	2 681	11 650

wobei 1 Mill. Kilogramm Rohseide und Schappe (1890) verarbeitet wurden.

Ausser Crefeld besitzen noch Elberfeld, Viersen, Mülheim am Rhein, Bielefeld, Freiburg in Baden und das Oberelsass bedeutende Seiden- und Sammetfabriken, deren Fabrikate Weltruf haben.

Die Ausfuhr von Seiden- und Halbseidenfabrikaten aller Art betrug 1891 146 Mill. Mark.

[1]) Mit ungefähr 1 Mill. Spindeln, 50 000 mechanischen- und ebensoviel Handwebstühlen.

Buntrock.

Reinigung des Wassers für Färbereien.

Das Wasser ist eines der wichtigsten Hülfsmittel in der Färberei und auf seine Reinheit ist vor allem zu achten. In keinem Fabrikationszweige sind die durch unreines Wasser hervorgerufenen Störungen grösser als in der Färberei.

Nur in den seltensten Fällen ist das Wasser als ganz oder annähernd chemisch rein zu bezeichnen, es enthält mehr oder weniger fremde Bestandtheile. Es können dies entweder unlösliche Substanzen, wie pflanzliche und thierische Abfälle, Schlamm, Sand etc., oder gelöste Substanzen, wie anorganische Salze etc. sein. Für Färbereizwecke muss das Wasser völlig klar und farblos sein, die ungelösten Verunreinigungen können durch Filtration entfernt werden, die Entfernung der gelösten Substanzen, von denen besonders die Kalk- und Magnesiasalze die Färberei ausserordentlich beeinträchtigen, ist weniger einfach.

Der Kalk ist im Wasser als doppelkohlensaures Salz und als schwefelsaures Salz gelöst. Der doppelkohlensaure Kalk zersetzt sich beim Kochen unter Ausscheidung von unlöslichem, einfach kohlensaurem Kalk; er bedingt die vorübergehende oder temporäre Härte, die dem Wasser also durch Kochen und Absitzenlassen oder Filtriren genommen werden kann. Der schwefelsaure Kalk (Gyps) scheidet sich beim Kochen nicht aus; er bedingt die bleibende oder permanente Härte[1]), zu deren Entfernung eine Wasserreinigung auf chemischem Wege nöthig ist, die meistens auf einer Ueberführung des schwefelsauren Kalkes in kohlensauren Kalk beruht. Analog wie der Kalk verhält sich auch die Magnesia.

Kalkhaltiges Wasser scheidet viele Farbstoffe, beispielsweise Fuchsin, Brillantgrün, Malachitgrün, Methylviolett, Victoriablau etc., in harzigen Klumpen aus, die sich beim Färben unangenehm dadurch bemerkbar machen, dass sie Flecken und Streifen auf der Waare erzeugen und später leicht abschmutzen.

---

[1]) Man bezeichnet den Kalkgehalt des Wassers bekanntlich als Härte und unterscheidet je nachdem der Kalk durch einfaches Kochen entfernt werden kann oder nicht, vorübergehende und bleibende Härte. Ein deutscher Härtegrad entspricht 1 Thl. CaO (oder einer äquivalenten Menge Magnesia) in 100 000 Thln. Wasser, ein englischer Härtegrad 1 Thl. CaO in 70 000 Thln. Wasser, ein französischer Härtegrad dagegen 1 Thl. $CaCO_3$ in 100 000 Thln. Wasser.

Andererseits aber ist beim Färben mit einigen Farbstoffen wie Alizarin, Alizarincyaninen, Blauholz, Wau etc. die Gegenwart einer geringen Menge von Kalk wünschenswerth; aber auch in diesem Falle thut man gut, ein reines Wasser zu verwenden und diesem das erforderliche Quantum an Kalksalzen zuzusetzen.

Auch zum Reinigen und Waschen der Wolle muss kalkfreies Wasser verwendet werden. Benutzt man z. B. zum Entfetten oder Waschen der Wolle mit Seife kalkhaltiges Wasser, so verbindet sich der in Lösung befindliche Kalk des Spülwassers mit den in der Seife enthaltenen Fettsäuren zu einer unlöslichen, fettigen und steifen Masse, der sogen. Kalkseife, die sich, abgesehen von dem Verluste an Seife, auf der Faser niederschlägt und trotz der kräftigsten Behandlungsweise beim Waschen nur sehr schwer zu entfernen ist. Wolle, in der sich Kalkseifen festgesetzt haben, kann keine echten und lebhaften Farben liefern, denn beim Chromsud bildet sich eine klebrige Chromseife, die vollständig unlöslich ist und beim Ausfärben schmierige, nur oberflächlich befestigte Farblacke auf der Faser erzeugt; diese Chromseife verhindert das gleichmässige Aufgehen des Farbstoffes auf die Faser, giebt Veranlassung zu streifigen und fleckigen Färbungen und ist meistens die Ursache des Fleckigwerdens und des Abschmutzens der Waare nach dem Färben.

Ebenso erfordert die Walke und Appretur aus ökonomischen Gründen reines, kalk- und magnesiafreies Wasser, weil in Folge der Bildung von fettsaurem Calcium und Magnesium ein Theil der Seife unwirksam gemacht wird, womit natürlich ein nicht unbedeutender Verlust an Seife verknüpft ist. Die Seife wird im Bad nicht eher zur Geltung kommen, bis der im Wasser enthaltene Kalk die zur Bildung der Kalkseife nöthige Menge Seife zersetzt und sich mit ihr verbunden hat.

Bei der Verarbeitung der Seide sind bisweilen härtere Wässer erwünscht, weil dieselben der Seide nicht soviel organische Stoffe, von deren Beibehaltung die Schönheit und Stärke der Farbe abhängig ist, entziehen, wie die weichen Wässer. Deshalb giebt der Rohseidenfabrikant der Verwendung von Kalk- und alkalischem Wasser den Vorzug.

Ein weniger häufiger Bestandtheil des Wassers ist das Eisen; es befindet sich ebenfalls als doppelkohlensaures Eisenoxydul in Lösung und wird beim Kochen des Wassers wie der kohlensaure Kalk abgeschieden. Eisenhaltiges Wasser verleiht der Faser einen gelblichen Ton und macht die Färbungen trüber.

Häufig färbt man mit direkt in das Färbebad einströmendem Dampf unter Zuhülfenahme einer längeren eisernen Rohrleitung. In eisernen Dampfröhren setzt sich aber immer, sobald sie dampfleer geworden sind, eine Eisenoxyduloxydschicht an, die sich bei längerer Ausserbetriebsetzung der betreffenden Rohrleitung stark vergrössern kann. Lässt man nun plötzlich Dampf durch das Rohr streichen, so wird der Eisenrost mitgerissen und gelangt in das Färbebad. Um dies zu vermeiden, ist es nöthig, den Farbkessel nicht früher zu beschicken, als bis die Zuleitung gründlich ausgeblasen ist. Namentlich darf kein in den Rohrleitungen gestandenes Kondensationswasser in das Farbbad gelangen.

Grössere Mengen Eisen sind die Ursache für die Entstehung von

Rostflecken auf der Waare. Die Oxyde des Eisens bilden ebenfalls mit den Fettsäuren der Seife unlösliche klebrige Niederschläge.

Als weitere, nicht gerade häufig vorkommende Verunreinigungen des Wassers sind noch zu nennen: kohlensaures Natron, Schwefelwasserstoff und in von Torfmooren abfliessenden Wässern organische Säuren. Die mit Schwefelwasserstoff und organischen Säuren verunreinigten Wasser sind ebenfalls zu Färbereizwecken ungeeignet.

Reinigung des Wassers. Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, muss der Färber für seine Operationen ein möglichst reines Wasser verwenden. Das in Färbereien mit Dampfbetrieb zur Verfügung stehende Kondensationswasser ist, sofern es frei von etwa mitgerissenem Oel und Eisen ist, in aller erster Reihe zu benutzen. Aber meistens ist es nicht in genügender Menge vorhanden, und dann ist der Färber unter Umständen gezwungen, eine Reinigung seines natürlichen Wassers vorzunehmen.

Die Reinigungsverfahren lassen sich eintheilen in mechanische und chemische.

Eine genaue quantitative Analyse des vorhandenen Wassers muss in allen Fällen der Reinigung vorausgehen; die analytischen Befunde werden am besten angeben, welches der unten beschriebenen Verfahren für jeden einzelnen Fall am geeignetsten ist, denn bei der Verschiedenartigkeit der Verunreinigungen ist ein Universal-Reinigungsverfahren nicht denkbar.

Mechanische Reinigung. Zur Entfernung von Substanzen, die im Wasser nicht gelöst, sondern lediglich suspendirt sind, wie Sand, Schlamm, pflanzliche und thierische Abfälle, leitet man das Wasser in grosse Sammelbassins und lässt es in diesen so lange stehen, bis die Verunreinigungen zu Boden gesunken sind. Das überstehende klare Wasser führt man dann in ein zweites Reservoir über, wobei man Sorge trägt, das Wasser so viel wie möglich mit der Luft in Berührung zu bringen, was zweckmässig dadurch geschieht, dass man es einen Treppenfall passiren lässt. Eisensalze werden hierdurch in der Form von Oxyden niedergeschlagen, auch die Bikarbonate des Kalkes und der Magnesia verlieren beim Lüften einen Theil ihrer Kohlensäure und die unlöslichen, einfach kohlensauren Salze fallen nieder. Zweckmässig wird das Wasser dann noch durch eine Sand- oder Kiesschicht filtrirt.

Wasser mit vorübergehender Härte können durch einfaches Kochen weich gemacht werden; die in Lösung befindlichen Bikarbonate verlieren hiebei einen Theil ihrer Kohlensäure und fallen aus. Da aber das Kochen längere Zeit fortgesetzt werden muss, um die Fällung vollständig zu machen, so ist aus ökonomischen Gründen dies Verfahren für grössere Mengen Wasser nicht geeignet.

Chemische Reinigung. Nach diesem Verfahren werden die im Wasser gelösten Substanzen durch chemische Agentien ausgefällt.

Eine vollständige Beseitigung der gelösten Stoffe kann durch Ausfällen nicht erreicht werden; hierzu würde nur die Destillation des Wassers führen. Nur die ausfällbaren Stoffe — Thonerde, Kalk, Magnesia und Eisen — sind einer bequemen Ausscheidung zugänglich, und sie sind es auch zugleich, deren Vorhandensein zu grossen Unzuträglichkeiten führt. Die nicht ausfällbaren Salze der Alkalien verbleiben

demgemäss stets in dem Wasser, sind aber für die in Betracht kommenden Zwecke zumeist unschädlich.

Die billigsten und am besten bewährten Fällungsmittel sind Aetzkalk, Aetznatron und Soda.

Clark liess sich eine Wasserreinigungsmethode patentiren, nach welcher die die kohlensauren Salze in Lösung haltende Kohlensäure auf kaltem Wege durch Zusatz von Aetzkalk gebunden und zusammen mit den nunmehr unlöslichen, einfach kohlensauren Salzen als kohlensaurer Kalk gefällt wurde.

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O$$
$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,MgCO_3 + CaCO_3 + 2\,H_2O.$$

Man hat hierbei zu beachten, dass die genau berechnete Menge Kalk dem Wasser zugesetzt wird, ein Ueberschuss oder eine ungenügende Menge an Kalk ist durchaus zu vermeiden, denn er könnte das Wasser härter machen, als es ursprünglich war. Nach diesem Verfahren lässt sich nur die vorübergehende Härte aus dem Wasser beseitigen.

An Stelle des Kalkes lässt sich auch Aetznatron verwenden, wobei die Kalk- und Magnesiasalze als einfache Karbonate niederfallen. Die Reaktion verläuft hiebei nach folgender Gleichung:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\,NaOH = CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2\,H_2O$$
$$Mg(HCO_3)_2 + 2\,NaOH = MgCO_3 + Na_2CO_3 + 2\,H_2O.$$

Nach diesem Verfahren wird nicht nur die vorübergehende, sondern auch die bleibende Härte dem Wasser genommen, da das nach obiger Formel intermediär entstehende Na_2CO_3 auch auf die schwefelsauren Salze unter Bildung von unlöslichen Karbonaten und Glaubersalz einwirkt. Ein so gereinigtes Wasser kann also Soda und Glaubersalz enthalten; die Gegenwart dieser Salze ist für die meisten Operationen ohne Belang — die Soda kann durch Säuren neutralisirt werden.

Aetzkalk und Aetznatron fällen auch vorhandenes Eisen und organische Stoffe.

Aus dem oben Gesagten ergiebt sich, dass man zur Reinigung eines Wassers, das wenig oder keine Bikarbonate enthält, aber besonders reich an schwefelsauren Salzen des Kalkes und der Magnesia ist, also zur Entfernung der bleibenden Härte lediglich Soda anwendet.

Die Behandlung des Wassers mit diesen Fällungsmitteln geschieht in der verschiedensten Weise; besonders empfehlenswerth zu diesem Zwecke sind die selbstthätig funktionirenden Apparate der Maschinenfabrik A. L. G. Dehne in Halle, der Maschinenbauanstalt Humboldt in Kalk bei Köln und der Firma Hans Reisert in Köln.

Ueber den Wasserreinigungsapparat — System Dervaux — der letztgenannten Firma s. Band I, S. 47.

Buntrock.

Die Bleicherei.

Das Bleichen der Baumwolle.

Bevor man die Baumwolle der Einwirkung der eigentlichen Bleichflüssigkeit aussetzt, werden alle Verunreinigungen der rohen Baumwolle, die von den Bleichmitteln nicht verändert werden, durch einen Reinigungsprozess (Operation 3 bis 6 unten) entfernt. Die Verunreinigungen der Baumwolle sind theils natürliche, wie Wachs, Fett und Harz der Faser, theils aber auch bei den Operationen des Spinnens und Webens hinzugekommen, wie Schweiss, Schmutz, Oele, Schlichte etc. Das eigentliche Bleichen oder Chloren bezweckt hauptsächlich die Zerstörung (Oxydation) der natürlichen Farbstoffe der Faser.

Die Baumwolle wird meistens zu Geweben verarbeitet, seltener als Garn dem Bleichprozess unterworfen, der sich im Allgemeinen in folgende, von einander getrennte Operationen eintheilen lässt:

1. Stempeln und Heften.
2. Sengen.
3. Erstes Waschen.
4. Bäuchen mit Kalkwasser.
5. Säuern.
6. Bäuchen mit Natronlauge.
7. Chloren mit Chlorkalklösungen.
8. Absäuern.
9. Letztes Waschen.

In der Praxis lässt man häufig einzelne der angeführten Operationen ausfallen oder wiederholt auch wohl einige, je nach der Art des Stoffes und seiner späteren Verwendung. So wird Baumwolle, die schwarz oder überhaupt dunkel gefärbt werden soll, meistens nur mit Wasser und einer verdünnten Natronlauge oder Sodalösung gekocht; zur Türkischrothfärberei bestimmte Stoffe werden einer Halbbleiche unterzogen, die nur aus den Operationen Waschen, Kochen in Wasser, Bäuchen mit Natronlauge, Absäuern mit Schwefelsäure von 1,5° Bé. und Waschen besteht. Das hier beschriebene Bleichverfahren kommt für die Stoffe, die entweder weiss bleiben (Marktbleiche) oder bedruckt werden sollen (Druckbleiche), zur Anwendung.

1. Stempeln und Heften. Die Stücke werden vor ihrer Bearbeitung mit Steinkohlentheer, oder einer anderen widerstandsfähigen Substanz gestempelt, um sie von einander unterscheiden zu können, und zu einem langen Streifen zusammengeheftet.

2. Sengen. Diese Operation bezweckt die Entfernung der über die Oberfläche des Gewebes hervorragenden Fäserchen, die dem Zeuge

ein hartes Aussehen geben und die z. B. beim Bedrucken mit Farbstoffen hinderlich sind. Man zieht zu diesem Zwecke das Gewebe mit solcher Geschwindigkeit über die rothglühenden Platten einer Sengmaschine, dass gerade nur die Fäserchen absengen, nicht aber das Gewebe selbst anbrennt. Zweckmässiger ist die Verwendung der Gassengmaschine.

Bei der Gassengmaschine streicht das Zeug über eine Reihe von Bunsenbrennern, die mit einer passenden Mischung von Gas und Luft gespeist werden, und wird dann gegen ein Abstreichmesser gedrückt, wobei noch weiter brennende Fasern gelöscht werden.

3. Waschen. Nach dem Sengen wird das bis dahin bandartige Zeug durch ein verhältnissmässig enges Loch gezogen und so in Seil-

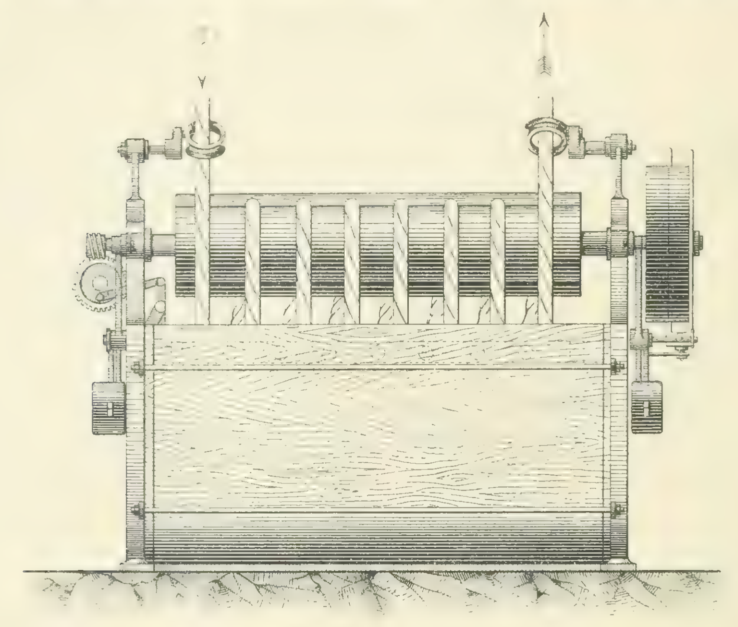


Fig. 10. Kalk-, Chlor- und Säuremaschine.

form erhalten; es wird dann gründlich in Wasser eingeweicht und auf Haufen geworfen. Nach einiger Zeit geht die stärkemehlartige Schlichte, mit dem das Zeug beim Weben imprägnirt wurde, in Gährung über und kann leicht durch Wasser entfernt werden. Oder man wartet das Eintreten der Gährung, die mitunter den Fasern auch schädlich sein kann, nicht ab, sondern unterzieht das Zeug einer intensiven Waschung auf der Waschmaschine, wobei die Schlichte ebenfalls entfernt wird.

4. Bäuchen mit Kalk. Durch Behandlung mit Kalkwasser werden die in dem Gewebe vorhandenen fett-, harz- und wachsähnlichen Verunreinigungen verseift. Die entstehenden unlöslichen Kalkseifen bleiben auf der Faser zurück und werden erst durch die nachfolgenden Operationen (5 und 6) beseitigt. Während man früher zu der Verseifung Aetzalkalien anwandte, nimmt man jetzt vortheilhaft den billigeren Kalk.

Bevor man die Stoffe in die Bäuchkessel bringt, werden sie, um eine innige Berührung zwischen Kalk und Faser stattfinden zu lassen, durch dicke Kalkmilch (5 bis 7 % Kalk vom Gewichte der Waare) gezogen. Man kann sich hiezu einer Maschine bedienen, wie sie in Fig. 10 (Kalk-, Chlor- und Säuremaschine von C. H. Hauboldt jr. in Chemnitz) abgebildet ist. Sie besteht aus starkem Eisengestell mit vier horizontalen Holzwalzen, von denen die eine festgelagert ist und den Antrieb erhält. Die anderen lose in Schlitzen liegenden Walzen werden durch Hebel mit Gewichtsbelastung an einander gepresst. Die Stränge passiren, um gleichmässigen Abstand zu halten, durch ein Führungsgitter, das beständig hin- und herbewegt wird.

Die aus der Maschine kommende, mit Kalkmilch getränkte Waare wird über einen Haspel in die Bäuchkessel, die unten mit Latten ver-

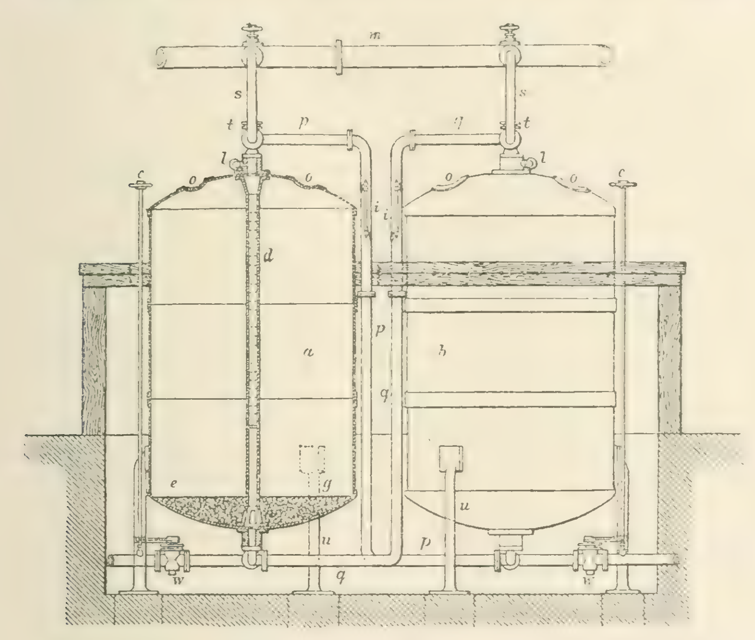


Fig. 11. Barlow'sche Bäuchkessel.

sehen sind, geführt, mit Füssen eingestampft und mit Sackleinwand zugedeckt.

Hummel (Färberei und Bleicherei) beschreibt die Einrichtung zweier Barlow'schen Hochdruckkessel, von denen der eine hier im Vertikalschnitt gezeichnet ist, Fig. 11, folgendermassen: Die beiden Kessel *a b* sind aus starkem, eisernem Kesselblech verfertigt; *e* ist ein falscher Boden aus in fliessendem Wasser glatt gewordenen Steinen, oder ein gusseiserner Rost, auf den das Zeug zu liegen kommt; *d* ist die Zuleitungsröhre, die auch als Stützungspfosten dient; der obere Theil derselben ist durchlöchert und in einiger Entfernung vom Boden mit einem Zapfen verschlossen; der Pflock *h* am unteren Ende der Zuleitungsröhre ist ebenfalls durchlöchert, um Flüssigkeit aus dem Kessel einzulassen; am oberen Ende steht die Zuleitungsröhre mit

dem Zweiweghahne in Verbindung, mittelst dessen aus der Hauptdampfröhre *m* Dampf eingelassen, dann durch einfaches Drehen abgeschlossen und zugleich der Flüssigkeit aus dem zweiten Kessel Eintritt verschafft wird; *pp* ist eine Verbindungsröhre zwischen dem oberen Ende des Kessels *a*, mit dem Boden des Kessels *b*, und ebenso verbindet die Röhre *qq* das obere Ende des Kessels *b* mit dem Boden des Kessels *a*; *ss* sind Zweigdampfröhren aus der Hauptröhre *m*; *ll* sind die mit Hähnen versehenen Röhren, durch die die Flüssigkeit in die Kessel eingeführt werden; *oo* sind die Mannlöcher zum Ein- und Ausführen des Gewebes, die mittelst einer mit Querstange und Schraubenriegeln versehenen Platte dampfdicht gemacht werden können; *ww* sind die Abzugshähne in Verbindung mit den Röhren *q* und *p*; dieselben können bei *cc* vom Arbeitsboden aus zum Zwecke der Entleerung des Kessels geöffnet werden; *ii* sind Glasröhren oder Wassermanometer, die anzeigen, wenn die Flüssigkeit gänzlich aus dem einen Kessel in den anderen übergetreten ist; *uu* sind kurze, eiserne Säulen zur Unterstützung der Kessel. Die Kessel sind gewöhnlich 3 m hoch und 2 m im Durchmesser.

Sobald die Kessel mit Gewebe angefüllt sind, werden die Mannlöcher geschlossen, die Verbindungsröhen zwischen den Kesseln abgeschlossen, die Abzugshähne unten geöffnet, und es wird während ungefähr einer Viertelstunde Dampf eingeblasen, um die Luft auszutreiben und die Stücke gut zu durchnetzen und zu erwärmen. Nachdem man die nöthige Flüssigkeit in einen der Kessel hat einfliessen lassen, werden die Zweiweghähne gehörig gestellt, Hochdruckdampf wird wieder zugelassen, die Flüssigkeit durch die Gewebe hindurch, durch das untere Ende hinaus, die Verbindungsröhre hinauf und durch die Zuleitungsröhre in das zu bleichende Zeug im zweiten Kessel getrieben. Nachdem auf diese Weise alle Flüssigkeit in den zweiten Kessel hinüber gebracht ist, dreht man die Zweiweghähne um und treibt die Flüssigkeit auf ähnliche Weise in den ersten Kessel zurück. Das abwechselnde Verfahren wird ca. 7 Stunden fortgesetzt.

Nach Beendigung des Kochens werden die Stoffe sofort durch Spülen mit Wasser möglichst vom Kalk befreit.

5. Säuern. Man wäscht einige Stunden in einer Salzsäure von 2^0 Bé. Durch die Säure werden die Kalkseifen zersetzt, Harz und Fettsäuren scheiden sich ab und Calciumchlorid geht in Lösung. Die überschüssige Salzsäure wird durch gründliches Spülen entfernt, wobei man gleichzeitig Sorge trägt, dass das gebildete Calciumchlorid vollständig entfernt wird, da sonst beim Bäuchen mit Natronlauge die noch zurückbleibenden Fettstoffe und Harze von neuem unlösliche Kalkseifen bilden.

6. Bäuchen mit Natronlauge. In dieser Operation wird das Gewebe mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron oder auch kohlensaurem Natron in Bäuchkesseln gekocht, um die noch vorhandenen Fettstoffe in lösliche Natronsalze zu verwandeln und in dieser Form aus den Geweben zu entfernen.

An Stelle der beiden Alkalien wendet man auch Harzseife, erhalten aus 4 Thln. Kolophonium und 10 Thln. Soda und Wasser an, besonders beim Bleichen einer Baumwolle, die später bedruckt oder gefärbt werden sollen. Ueber die Art ihrer Einwirkung ist nichts Sicheres bekannt.

In allen Fällen wird das Gewebe sorgfältig ausgewaschen, wobei, wie schon erwähnt, die Natronsalze der Fettsäuren fortgeführt werden.

7. Chloren mit Chlorkalklösung. Durch diese Operation werden die Farbstoffe, die der Einwirkung der anderen Operation bisher widerstanden haben, zerstört. Zu diesem Zwecke wird das Gewebe mit einer stark verdünnten Chlorkalklösung ($^1/_2$ bis 1° Bé.), die keine ungelösten Theile enthält, imprägnirt und an der Luft liegen gelassen.

Die Kohlensäure der Luft setzt die unterchlorige Säure in Freiheit und diese bewirkt eine Oxydation der komplizirt zusammengesetzten Farbstoffe, während die beständigere Cellulose durch hinreichend verdünnte Bleichflüssigkeit nicht angegriffen wird. Bei Gegenwart konzentrirterer Chlorkalklösungen wird die Faser dagegen morsch und ganz oder theilweise zu Oxycellulose oxydirt, deren Verhalten gegenüber vielen Farbstoffen ein anderes als das der Cellulose ist (siehe weiter oben).

Die Gewebe werden nun auf der Waschmaschine von der überschüssigen Chlorkalklösung befreit und zum

8. Säuern weitergegeben. Das Absäuern besteht darin, dass die Stoffe in eine Salzsäure von $^3/_4$ bis 2° Bé. gelegt werden, wodurch die letzten Theile des Chlorkalkes zur Vervollständigung der Oxydation aller Beimengungen der Faser langsam zersetzt und die nunmehr zerstörten Farbstoffe, sowie Spuren von Eisen und Kalk gleichfalls entfernt werden.

9. Das letzte Waschen geschieht mit der grössten Sorgfalt, um auch die Säure vollständig zu entfernen, die, wenn sie im Gewebe zurückbliebe, beim Trocknen auf der Faser konzentrirt, deren Haltbarkeit in Frage stellen würde. Häufig spült man daher die Stücke auch wohl mit sehr verdünnter Sodalösung. Soll die Waare weiss bleiben, so wird sie allgemein mit Ultramarin schwach angebläut, um den gelblichen Stich aufzuheben und ein reines Weiss entstehen zu lassen.

Schliesslich werden die Zeuge mechanisch durch Wringmaschinen, Pressen, Quetschmaschinen oder Centrifugen soviel wie möglich vom Wasser befreit und zum Trocknen in passenden Räumen aufgehängt oder über die Dampfcylinder einer Trockenmaschine geschickt.

Der Bleichprozess dauert ungefähr 5 Tage und die baumwollenen Stoffe verlieren bei der Bearbeitung etwa 5% ihres Gewichtes.

An Stelle des unterchlorigsauren Kalkes werden auch andere Bleichmittel, wie die entsprechenden Verbindungen des Kaliums (Eau de Javelle), des Natriums (Eau de Labaraque) und Aluminiums, ferner Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, übermangansaures Kali etc. empfohlen.

Wasserstoffsuperoxyd und das jetzt fabrikmässig hergestellte Natriumsuperoxyd liefern ein schöneres Weiss als Chlorkalk; sie haben weiter den Vortheil, die Bildung von Oxycellulose weniger leicht zu bewirken. Allein ihre allgemeine Anwendung verbietet der hohe Preis.

Die Baumwolle wird zunächst gebäucht und hierauf in ein Bleichbad von Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd gebracht.

Immerhin ist der Chlorkalk seines relativ niedrigen Preises wegen das meist angewendete Bleichmittel.

Bleichen des Leinens.

Verunreinigungen kommen in den leinenen Stoffen in grosser Menge vor; es sind dies vorzüglich unlösliche Pektinsäure, Farbstoffe, Harze, Wachs, Oele, neben anderen auch in der Baumwolle vorkommenden zufälligen Beimengungen. Da die braune Pektinsäure die natürlichen Farbstoffe der Faser umhüllt und vor der Einwirkung des Chlorkalks schützt, von dem sie selbst nicht angegriffen wird, so muss sie durch intensive Behandlung mit Alkalien in das lösliche Alkalisalz der Metapektinsäure übergeführt und dann entfernt werden. Die Behandlung mit Alkalien hat zur Erzielung eines guten Bleichresultates noch öfter als bei der Baumwolle zu geschehen; dann erst überlässt man den Stoff der Einwirkung der Chlorkalklösung.

Der Flachs wird als Garn (Zwirn) oder Gewebe, niemals aber in ungesponnenem Zustande gebleicht. Da die Faser von Kalk angegriffen wird, ist man gezwungen, beim Bäuchen anstatt des Kalkwassers, wie beim Bleichen der Baumwolle, Soda oder Pottasche anzuwenden.

Eine in Irland befolgte Methode des Bleichens von Leinengarn besteht nach Hummel (Färberei und Bleicherei S. 63) aus folgenden Operationen:

1. Bäuchen oder Kochen mit Soda: 3 bis 4 Stunden kochen mit 10% Soda vom Gewicht der Waare; spülen, ausquetschen.
2. Chloren: 1 Stunde haspeln in Chlorkalklösung von 0,4° Bé.; waschen.
3. Säuren: 1 Stunde einlegen in Schwefelsäure (besser Salzsäure) von $^3/_4$° Bé.; spülen.
4. Abbrühen: 1 Stunde kochen mit 2 bis 5% Soda; spülen.
5. Chloren: wie oben; spülen.
6. Säuren: wie oben; spülen.

Nach dieser Behandlung ist das Garn „halbgebleicht“. Für „dreiviertel gebleichtes“ Garn kocht man abermals mit Soda, setzt einer einwöchigen Rasenbleiche aus, legt hierauf 10 bis 12 Stunden in Chlorkalklösung, säuert und wäscht. Für „vollgebleichtes“ Garn wiederholt man Chloren, Säuren und Waschen 2 bis 3 Mal und setzt der Rasenbleiche aus.

Der Gewichtsverlust des Garns beim Bleichen beträgt 15 bis 20%.

Das Bleichen des Leinengewebes nimmt längere Zeit in Anspruch, da die einzelnen Operationen des Bäuchens, Chlorens und Säurens durch das Ausbreiten der Leinwand auf dem Rasen (Rasenbleiche) unterbrochen werden. Die reine Rasenbleiche, bei der ausser Ozon auch salpetrigsaures Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd in Wirkung treten, ohne Beihülfe von Chlorkalk, wird im Grossbetriebe nicht mehr, wohl aber noch in der Hausindustrie angewandt.

Irische Methode mit Rasenbleiche: Die Stoffe werden durch ein schwach alkalisches Bad von der Weberschlichte befreit und einem langdauernden Prozess unterworfen, dessen einzelne Operationen, unterbrochen von der Rasenbleiche, folgendermassen auf einander folgen:

1. bis 5. Fünfmaliges Bäuchen mit 2,5 kg Pottasche auf 100 kg Leinen und spülen: zwischen jedem Bäuchen 3- bis 4tägige Rasenbleiche.

6. Schwefelsäurebad; spülen.

7. Bäuchen; Rasenbleiche.
8. Chlorkalkbad; spülen.
9. Säurebad; spülen, Rasenbleiche.
10. 11. 2maliges Bäuchen mit verdünnterer Pottaschelösung als bei 1 bis 5; spülen, Rasenbleiche.
12. Säurebad; spülen, Rasenbleiche.
13. Behandeln mit Schmierseife und spülen.

Bei der irischen Methode ohne Rasenbleiche wird die Rasenbleiche durch eine Behandlung mit Chlorkalkbädern ersetzt, im Uebrigen aber wie bei der vorstehenden Methode verfahren.

Das Bleichen des Leinens erfordert eine Dauer von 20 bis 60 Tagen und das Gewicht der Stoffe nimmt während des Prozesses um 16 bis 36% ab.

Bleichen des Hanfs.

Der Hanf wird nur selten und dann auf ähnliche Weise wie Flachs gebleicht. Zur Bindfadenfabrikation dienendes Garn wird für oberflächliche Bleiche in eine Lösung von Wasserglas in Wasser (1 : 50) eingelegt, mit Wasser abgekocht, in Chlorkalklösung (1 : 150) eingelegt, ausgerungen, mit sehr verdünnter Salzsäure gesäuert und gewaschen. Für Vollbleiche werden die Operationen mehrmals wiederholt.

Bleichen der Jute.

Jutegarn wird in Chlorkalklösung gebracht und umgezogen, hierauf gespült, mit Schwefelsäure gesäuert und sorgfältig mit Wasser gespült.

Jutegewebe wird nach Cross und Bevan folgendermassen gebleicht: Einlegen in eine schwache Wasserglaslösung (0,5 : 100) bei 70°; behandeln mit unterchlorigsaurem Natron (mit 0,7 bis 1% wirksamem Chlor); spülen; säuern mit verdünnter Salzsäure von 1/3° Bé., die wenig schweflige Säure enthält; spülen und trocknen.

Oder man legt die Jute in eine 60° warme Lösung von 200 g Soda in 100 l Wasser, spült und behandelt 2 Stunden kalt mit 25 g Kaliumpermanganat in 100 l Wasser. Dann lässt man einige Zeit in einem Bade von Natriumbisulfit und Salzsäure oder wässriger schwefliger Säure von 2° Bé. liegen und spült. Eine solche Behandlung greift die Jute weniger an als die Behandlung mit Chlorkalk (Stein).

Waschen und Bleichen der Wolle.

Waschen der losen Wolle. Die Wolle enthält in dem Zustande, wie sie bei der Schur gewonnen wird, eine bedeutende Menge Wollschweiss, ein Produkt der Hautdrüsen des Schafes, und mechanisch haftenden Schmutz, Pflanzenreste u. s. w.

Wie bereits bei Betrachtung der Wollgewinnung eingehender erörtert wurde, besteht der Wollschweiss aus in Wasser löslichen Kalisalzen einiger Säuren, deren Entfernung man also durch Wasser bewerkstelligen kann (Vorwäsche) und aus fettartigen unverseiften

Körpern, die in Wasser unlöslich, durch Behandlung mit alkalischen Waschmitteln, Seifenlösungen oder durch Schwefelkohlenstoff etc. aus der Wolle extrahirt werden können (Entfetten). Da die Fette das Haar in dünner Schicht umkleiden und ein gleichmässiges Beizen und Färben verhindern, so ist eine gründliche Reinigung der Wollfaser von den Bestandtheilen des Wollschweisses und auch den anderen Verunreinigungen geboten.

Beim Waschen der Wolle unterscheidet man die Vorwäsche und die Entfettung.

Die Vorwäsche dient zur Entfernung der in Wasser löslichen Verunreinigungen der Wolle; sie kommt bei einer Wolle, die vor der Schur mit dem Schafe gewaschen worden ist, nicht zur Anwendung.

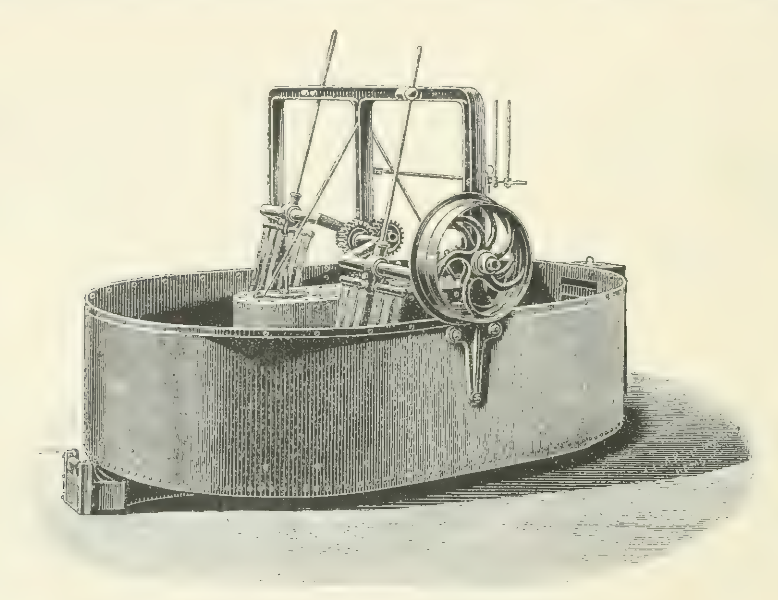


Fig. 12. Wollwaschmaschine für Kleinbetrieb.

Meistens findet aber diese Waschung auf dem Schafe nicht oder doch nur unvollkommen statt. Die Wolle wird dann in eiserne Cylinder gepackt und mit lauwarmem Wasser übergossen. Nach einiger Zeit lässt man das Wasser aus dem Cylinder unten ablaufen, pumpt es in ein Reservoir und wiederholt mehrmals den Auslaugungsprozess, bis die in Wasser löslichen Verunreinigungen aus der Wolle extrahirt sind.

Die so gewonnenen gelbbraunen Schweisswässer werden auf Pottasche verarbeitet. In Abdampfpfannen stark konzentrirt, werden sie in Flammöfen zur Trockne verdampft, wobei sich die organischen Verbindungen zersetzen und verbrennen. Der Rückstand wird in ausgemauerte Gruben zur Vervollständigung des Calcinationsprozesses gebracht und gelangt später als Wollschweisspottasche in den Handel. 100 kg Wolle liefern in der Vorwäsche 6 bis 8 kg Pottasche.

Entfettung. Die mit Wasser gewaschene Wolle wird zur Entfernung der in Wasser unlöslichen fettartigen Bestandtheile des Wollschweisses mit gewissen Waschmitteln wie Urin, Seife, Soda etc. be-

handelt. Man bedient sich hierzu halbkugelförmiger Kessel, in denen die Wolle mit dem Waschmittel übergossen und mit Hülfe von Wollgabeln hin- und hergeführt wird. Da bei dieser Operation die Gefahr des Verfilzens sehr gross ist, wendet man meistens Maschinen an, die die Wolle nur in einer Längsrichtung fortbewegen.

Die Wollwaschmaschine von C. H. Hauboldt jr. (Fig. 12) besteht aus einem ovalen eisernen Bottich von 2 bis 3 m Länge. Ueber dem

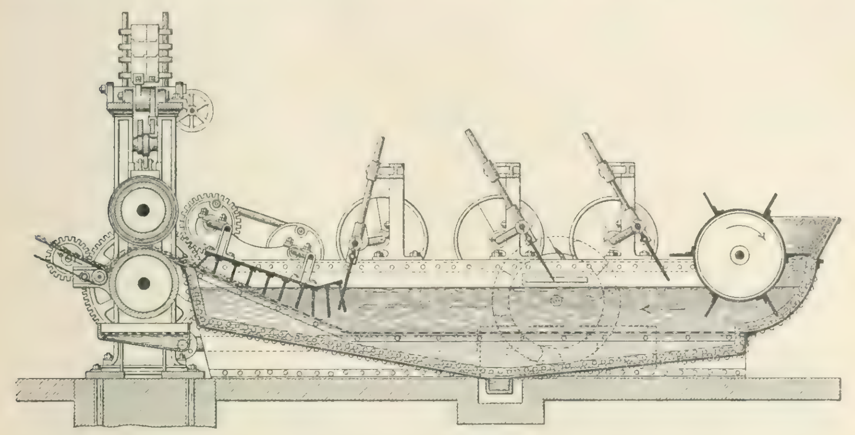


Fig. 13. Leviathan I.

Bottich sind zwei durch Kurbelwellen angetriebene Rechen angeordnet, die das zu spülende Material eine wagerechte Kreisbewegung vollführen

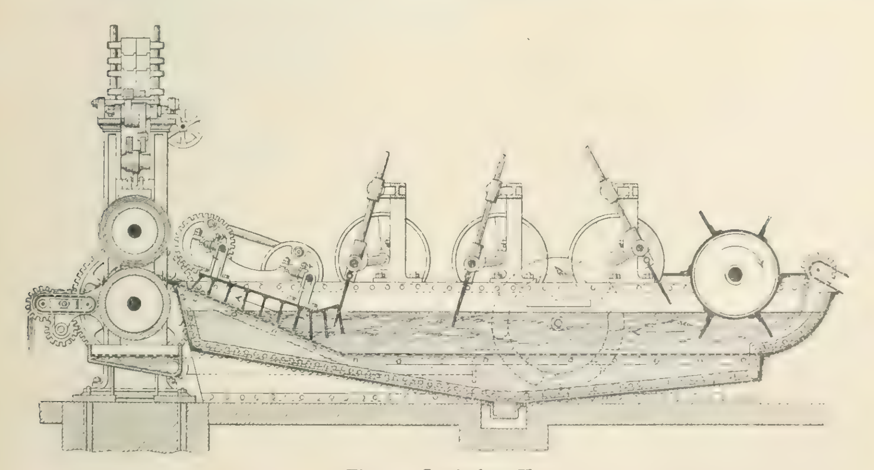


Fig. 14. Leviathan II.

lassen, während gleichzeitig ununterbrochen frisches Wasser zu- und das schmutzige Wasser abfliesst.

Zum Waschen grösserer Mengen loser Wolle bedient man sich grösserer Maschinen, die Leviathan genannt werden. Fig. 13 und 14 stellen eine solche Maschine von Demeuse im Querschnitt dar. Sie besteht

aus zwei hinter einander angeordneten Abtheilungen (in der Figur sind die beiden Abtheilungen getrennt), dem Einweichbade (in der Figur oben) und dem Entfettungsbade. Die zu waschende Schmutzwolle wird in den Füllkasten (Figur oben rechts) geworfen und fällt in die Zwischenräume der Eintauchwalze, durch deren Schaufelräder die Wolle automatisch untergetaucht wird. Der Antrieb der Eintauchwalze erfolgt durch Stufenscheibe, so dass die Walze schneller oder langsamer laufen und die Maschine mit grösseren oder geringeren Mengen Wolle beschickt werden kann. Die eingetauchte und durchnässte Wolle wird von dem nur wenige Gänge in der Minute machenden ersten Kurbelrechen erfasst, sanft gehoben, damit sich die anheftenden erdigen Beimengungen ausscheiden, und weiter zu den beiden folgenden Rechen befördert. Der letzte Kurbelrechen schiebt die Wolle dem Aufrücker zu. Dieser fasst die Waare, schiebt sie über ein durchlochtes, aufsteigendes Siebblech zu den in der Figur oben links sichtbaren Quetschwalzen. Nachdem die Wolle ausgequetscht worden ist, fällt sie auf einen mit Drahtnetz überzogenen, lattenartigen Lauftisch (in der Figur getheilt), um von diesem in das Entfettungsbad eingeführt zu werden.

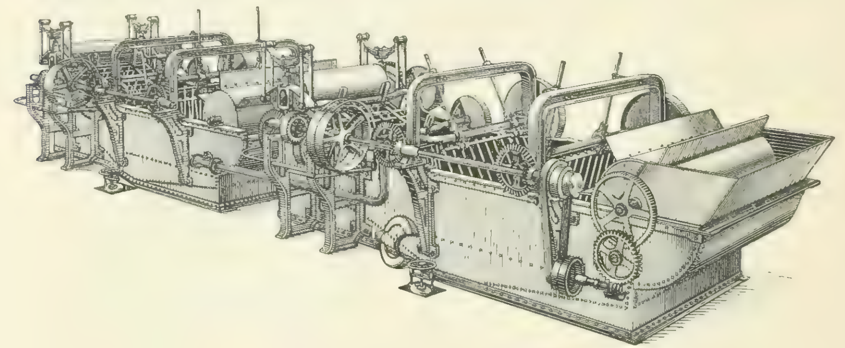


Fig. 15. Leviathan, Gesammtansicht.

Hier wiederholt sich dasselbe Spiel. Zum Schluss wird die Wolle nochmals ausgequetscht.

Fig. 15 zeigt eine nach demselben Prinzipe gebaute Maschine von Wagner und Hamburger in Görlitz.

Zur gründlichen Reinigung werden mehrere solche Maschinen hinter einander angeordnet (Dingler's polyt. Journal [191.] 118; Witt, Chem. Technologie der Gespinnstfasern 96). Die Wolle ist dann getrocknet direkt verspinnbar.

Die Entfernung der Fette aus der Wolle beruht auf der Erscheinung, dass Alkalien, kohlensaure und fettsaure Alkalien, Seifen, Borax, Harn etc. mit dem Fette des Wollschweisses Emulsionen bilden. Es ist hierbei jedoch zu berücksichtigen, dass Alkalien und kohlensaure Alkalien die Wollfaser in konzentrirter Lösung angreifen, weshalb, wenn überhaupt, die Anwendung dieser Reagentien als Waschmittel in stark verdünntem Zustande und bei niedriger Temperatur stattzufinden hat. Die Wirkung des gefaulten Harnes bei der Entfettung ist auf seinen Gehalt an kohlensaurem Ammonium zurückzuführen. Man hat daher vorgeschlagen, kohlensaures Ammonium allein oder mit Seife ver-

mischt in verdünnter Lösung als Reinigungsmittel anzuwenden. Die ausgedehnteste Verwendung beim Entfetten der Wolle findet die Seife.

Um aus den Waschwässern nach Gebrauch das Fett abzuscheiden, werden bei der Operation des Entfettens die Wässer, so wie sie aus den Waschmaschinen kommen, zuerst durch Klärkufen geschickt, in denen sich Schmutz, Sand und andere Verunreinigungen absetzen und hierauf in Bottichen mit Schwefelsäure von 52 ° Bé. versetzt.

Beim Erwärmen scheidet sich das Fett an der Oberfläche der Flüssigkeit aus, worauf man es entfernt, wäscht und trocknet. Es dient zur Seifenfabrikation und zur Herstellung medizinischer Salben (s. Lanolin Bd. IV).

Ausser den oben genannten Agentien kommen neuerdings auch Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol und ähnliche Lösungsmittel bei der Entfettung der Wolle zur Anwendung.

Das Waschen des Wollgarns. Das Wollgarn wird zur Erleichterung des Spinnens mit Olivenöl und Baumwollsaatöl eingefettet; diese Oele müssen durch Waschen mit Seife entfernt werden, da anderenfalls das Garn im Färbebade ungleichmässig benetzt und gefärbt wird.

Vor dem Waschen wird stark gekräuseltes Garn, um ein Verwirren während des Waschens zu verhüten, auf der Garnstreckmaschine dadurch gestreckt, dass man die Garnsträhne über zwei Stäbe hängt, diese durch Schrauben von einander entfernt und die so gespannten Strähne in kochendes Wasser bringt.

Das Waschen wird in Seife- oder in Seife- und Sodalösung mit der Hand oder auf einer Garnwaschmaschine mit vier Walzen, wie sie C. H. Hauboldt jr. baut, vorgenommen.

Das Waschen der Wollgewebe geschieht mit Seifenwasser oder Seife- und Sodalösung auf der Strangwaschmaschine oder der Breitwaschmaschine.

Das Bleichen der Wolle. Wolle wird nach den Waschoperationen als Garn oder Gewebe nur dann mit gasförmiger schwefliger Säure, weniger häufig mit wässeriger oder alkalischer schwefliger Säure, Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat gebleicht, wenn es nicht weiter oder doch nur in hellen Tönen gefärbt werden soll. Die Anwendung der Bleichmethoden der Baumwolle und des Leinens verbietet die zerstörende Einwirkung der zum Bäuchen dienenden Alkalien auf Wolle, und die Erscheinung, dass Wolle beim Behandeln mit Chlorkalk nicht gebleicht, sondern gelb gefärbt wird.

Die zum Bleichen der Wolle nöthige schweflige Säure wird durch Verbrennen von Schwefel in der sogen. Schwefelkammer erzeugt. Die Schwefelkammer wird aus Holz oder Steinen aufgeführt, oben befindet sich zur Herbeiführung eines genügenden Zuges ein Schornstein, unten eine Thür mit Schieber. Nachdem man die noch feuchte Wolle in der Kammer aufgehängt hat, wird der Schwefel entzündet und verbrennt zu schwefliger Säure, die von der feuchten Wolle absorbirt wird.

Die Wirkung der schwefligen Säure wird von den einen auf die Eigenschaft der schwefligen Säure zurückgeführt, die natürlichen Farbstoffe der Wolle durch Reduktion in ungefärbte Verbindungen, Leukoverbindungen, überzuführen, von den anderen auf die Eigenschaft, mit Farbstoffen farblose Bisulfitverbindungen einzugehen. Thatsache ist, dass die Wolle nicht dauernd entfärbt wird, vielmehr tritt die gelbliche

Farbe nach einiger Zeit wieder auf, schneller beim Waschen mit Sodalösung.

Hat das Gas 6 bis 8 Stunden in der Schwefelkammer auf die Wolle eingewirkt, so lüftet man den Raum, nimmt die Stoffe heraus und wäscht sie gründlich in Wasser. Ein gelblicher Stich der Wolle wird durch Bläuen mit einem blauen oder blauvioletten Farbstoff (Indigo, Indigokarmin, Methylviolett etc.) paralysirt.

Zum Bleichen mit wässriger schwefliger Säure werden die Stoffe 24 Stunden in eine starke Lösung dieser Säure gelegt, später ausgerungen und gespült. Man kann die Wolle auch mit schwefligsaurem Natron tränken und die Entwickelung der schwefligen Säure durch spätere Behandlung mit Salzsäure in der Faser selbst vor sich gehen lassen, ein Verfahren, bei dem die schweflige Säure ungleich kräftiger wirkt.

Die letzten Spuren der schwefligen Säure können der Faser nur schwierig durch Waschen entzogen werden; nach dem Vorschlage Lunge's gelingt dies aber leicht, wenn man mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt und so die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt und diese dann herauswäscht.

Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd bleichen die Wolle vollständiger. Die Wolle wird z. B. in eine verdünnte, schwach alkalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gelegt, mit stark verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit reinem Wasser gespült.

Im Gegensatz zu der des Chlorkalks ist die bleichende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds und des Natriumsuperoxyds eine gründliche, da die natürlichen Farbstoffe von diesen Oxydationsmitteln wahrscheinlich gänzlich zerstört werden; von Natriumsuperoxyd verwendet man 2 bis 3 Kilo auf etwa 100 kg Wolle.

Karbonisation der Wolle. Durch Behandlung mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salzen, die Salzsäure abspalten, wie Aluminiumchlorid, wird bei höherer Temperatur die Wolle von beigemengten pflanzlichen Substanzen befreit. Diese Substanzen können entweder Kletten und Strohtheile sein, die sich im Vliess des Schafes auf dem Weideland festsetzten und bei dem Spinnprozess nicht vollständig entfernt wurden, oder, falls es sich um bereits getragene Wollstoffe handelt, absichtlich beigemischte Pflanzenfasern (Baumwolle). In letzterem Falle bezweckt die Karbonisation die Herstellung der sogen. Lumpenwolle, Shoddywolle, Kunstwolle aus halbwollenen Lumpen.

Die oben genannten Säuren wandeln bei höherer Temperatur die Cellulose der Pflanzentheile in leicht zerreibliche Hydrocellulose um, ohne, unter gewissen Vorsichtsmassregeln, die Festigkeit der Wolle zu beeinträchtigen. Die Wolle gelangt als lose Wolle, als Lumpen und als Gewebe, nie dagegen als Garn zur Karbonisation.

Das Karbonisiren der vegetabilischen Stoffe in Wolle, Lumpen, Geweben etc. wird gewöhnlich dadurch herbeigeführt, dass das zu karbonisirende Material in Bottichen mit Säure, Chloraluminium, Chlormagnesium etc. eingeweicht, und nachdem es darauf gehörig ausgeschleudert worden ist, einem hohen Wärmegrade ausgesetzt wird. Geschieht dies in hermetisch abgeschlossenen Räumen bei hoher Temperatur, so stellt sich hiebei der Uebelstand ein, dass das Wollhaar seine Elasticität verliert und schmutziggelb wird. Der Karbonisationsprozess geht nämlich erst vor sich, nachdem die gesammte Feuchtig-

keit entfernt worden ist, so dass bei dem Mangel jeglicher Ventilation das Material während einer aussergewöhnlich langen Zeit einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt bleiben muss, wobei das Wollhaar naturgemäss leidet. Ausserdem bilden sich auch beim Verdampfen der Feuchtigkeit Säuregase, die nirgends entweichen können und das Wollhaar stark angreifen.

In dem Karbonisationsofen für lose Wolle und Lumpen von Rudolph & Kühne in Berlin, Fig. 16, wird das zu karbonisirende

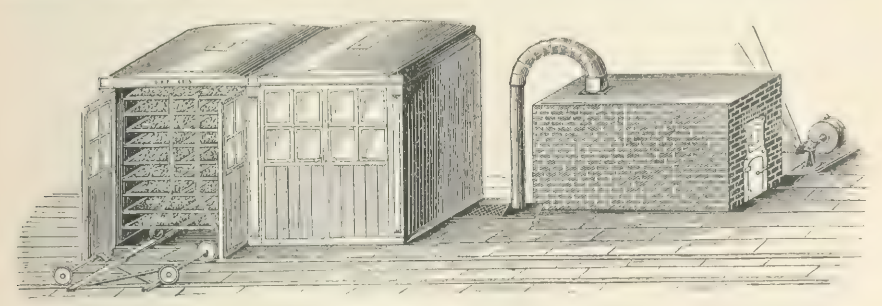


Fig. 16. Karbonisationsofen, Ansicht.

Material zunächst durch Ventilation bei einer Temperatur von ca. 45° getrocknet, wobei gleichzeitig auch alle schädlichen Gase entfernt werden und dann erst durch Erhöhung der Temperatur bis zu 75 bis 80° dem Karbonisationsprozess ausgesetzt. Der Ofen besteht aus einem starken gusseisernen Gestell, das auf der Rückwand, den Seitenwänden und der Decke mit Mauerwerk ausgefüllt und in der Mitte durch eine Trennungswand in zwei gleich grosse Räume getheilt wird. Jede derselben ist

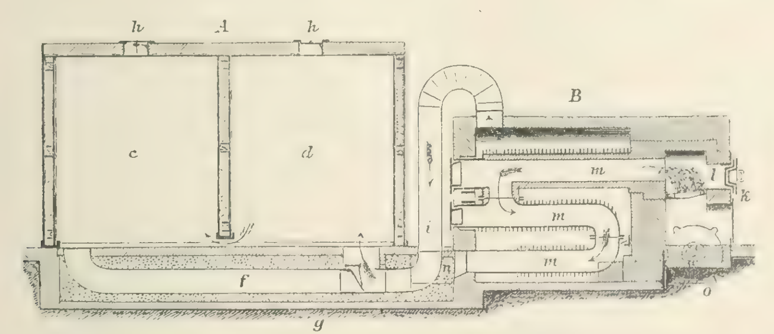


Fig. 17. Karbonisationsofen, Querschnitt.

nach vorn durch eine schwere, zweiflügelige Thür mit eisernem Rahmen und doppelter Holzfüllung mit Glasfenstern abgeschlossen.

In Fig. 17, die einen Schnitt durch beide Oefen darstellt, ist: *A* der Karbonisationsofen, *B* der Calorifer, *c* und *d* die beiden Kammern des Karbonisationsofens, *e* die Trennungswand mit unterer Oeffnung, *f* gemauerter Kanal, in welchem das Luftrohr *i* liegt, *g* Drosselklappe zur Regulirung der Windeinströmung, *h* und *h'* Luftabzugsklappen (*h* geschlossen, *h'* geöffnet), *i* das Luftführungsrohr vom Calorifer, *k* Vorsatzplatte mit Feuerungs- und Aschfallthür, *l* die Feuerung,

m m die Rippenrohre, *n* Sammelkanal der Rauchgase zum Schornstein führend, *o* der Ventilator. Die Drosselklappen dienen zur Regulirung des Windstromes, so dass derselbe beliebig in jede der beiden Kammern geleitet werden kann. Wird der Ventilator in Betrieb gesetzt, so bläst er die Luft, die sich an den Rippenrohren erwärmt hat, durch das Verbindungsrohr zuerst in diejenige Kammer, in welcher karbonisirt werden soll und aus dieser durch die Schlitzöffnung der Trennungswand in die andere, in der die nur wenig abgekühlte Luft zum Trocknen dient. Je nach der Stellung der Drosselklappe im Luftzuführungskanal kann der warme Luftstrom beliebig in jede der beiden Kammern zuerst eingeführt werden, so dass demzufolge auch beliebig in jeder Kammer karbonisirt resp. getrocknet werden kann.

Für Gewebe hat die Maschinenfabrik von Rudolph & Kühne einen ähnlichen Ofen konstruirt, in dem in beiden Kammern Walzen aus Pappelholz angebracht sind, die die Waare zuerst durch die Trocken- dann durch die Karbonisationskammer leiten.

Nach dem Trocknen in dem oben beschriebenen Ofen wird die nunmehr leicht in Staub zerfallende Pflanzensubstanz aus der unveränderten Wolle herausgeklopft. Man bedient sich hiezu des sogen. Klopfwolfes, einer Maschine, die im Wesentlichen aus einem grossen Trommelsieb mit sich drehender Achse besteht, auf der eine Anzahl Schlägel und Stacheln angebracht sind; bei Ingangsetzung der Maschine zertrümmern die rotirenden Schlägel die mürben Pflanzenfasern, die nun durch das Sieb hindurchfallen und von der Wolle getrennt werden.

Auf die Karbonisation folgt die Entsäuerung der Wolle durch Behandlung mit Wasser und hierauf mit schwacher Sodalösung. Nach nochmaligem Spülen mit Wasser ist die Wolle zur Weiterverarbeitung resp. zum Färben fertig.

Entschälen und Bleichen der Seide.

Die Faser der Rohseide ist, umhüllt von dem Seidenleim (Sericin), steif, rauh und ohne Glanz. Um ihr diese Eigenschaften zu nehmen und sie für die Aufnahme von Farbstoffen geeignet zu machen, ist es nöthig, den Seidenleim durch eine Behandlung mit Seifenlösung mehr oder weniger vollständig von dem Fibroin zu trennen und zu entfernen.

Die Herstellung der vollständig entschälten Seide, die fast immer vor dem Weben in Strangform stattfindet, zerfällt in 1. das Entbasten, Entleimen oder Degummiren und 2. das Weisskochen oder Abkochen.

Das Entbasten der Seidensträhne geschieht durch Umziehen in länglichen, mit Kupfer ausgekleideten Gefässen, in denen eine neutrale Seifenlösung, am besten eine Kaliolivenölseife — je nach der Härte des Wassers 30 bis 35 % vom Gewicht der Seide — auf etwa 95° erwärmt wird. Nach Bedarf wird das Entbasten in frischen Seifenlösungen vervollständigt. (Die verbrauchten, mit Seidenleim gesättigten Seifenbäder finden als Bastseife in der Färberei der Seide Verwendung.)

Nach dem Entbasten werden die Seidensträhne in einer verdünnten Sodalösung gespült; sollen sie dunkel gefärbt werden, so bedürfen sie keiner weiteren Behandlung, anderenfalls werden sie noch dem Weisskochen unterzogen. Zu diesem Zwecke wird die entbastete Seide in grobe Säcke eingenäht und in eine 10 % vom Gewicht der Seide

Seife enthaltende Seifenlösung gebracht und gekocht. Nach 30 oder mehr Minuten werden die Strähne zuerst in schwacher Sodalösung und dann in reinem Wasser gut ausgewaschen, gestreckt und falls sie gebleicht werden sollen, mit gasförmiger schwefliger Säure oder Wasserstoffsuperoxyd nach dem unter Wolle besprochenen Verfahren gebleicht. Nach dem Schwefeln wird die Seide gründlich gespült, um auch die letzten Spuren der schwefligen Säure zu entfernen, wobei man sich ebenfalls des von Lunge vorgeschlagenen Wasserstoffsuperoxyds bedienen kann. Die auf diese Weise erhaltene Faser ist weich, glänzend und gänzlich frei von Seidenleim und dem natürlichen Farbstoff.

Ausser einer vollständig entschälten Seide, Cuits, die 25 bis 30 % ihres ursprünglichen Gewichtes verloren hat, unterscheidet man nach Witt und Nölting unvollkommen entschälte Seiden, Souples und Ecrûs; die erstere Qualität hat 8 bis 12 % Seidenleim verloren, die letztere nur 3 bis 4 %.

Soupleseide. Beim Soupliren der Seide unterscheidet man vier Operationen: 1. das Entfetten, 2. das Bleichen, 3. das Schwefeln und 4. das eigentliche Soupliren.

1. Die Rohseide wird 1 bis 2 Stunden in einer Seifenlösung, die 10 % Seife vom Gewicht der Seide enthält, auf 25 bis 30 ° erwärmt; sodann

2. circa 15 Minuten mit verdünntem Königswasser von 3 ° Bé. (bestehend aus 5 Thln. Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure) oder nach Witt und Nölting mit Untersalpetersäure gesättigter Schwefelsäure bei 20 bis 35 ° behandelt. Bevor noch die Salpetersäure eine Gelbfärbung der Seide hervorbringen kann, werden die Strähne entfernt und sorgfältig gewaschen.

3. Es folgt nun eine Behandlung mit schwefliger Säure in der Schwefelkammer, und schliesslich

4. das eigentliche Soupliren. Diese Operation besteht in einer längeren Behandlung mit kochendem Wasser, in dem auf 1 l 3 bis 4 g Weinstein gelöst sind. Die Seide erhält hier ihre Elasticität, die sie beim Schwefeln eingebüsst hatte, wieder, quillt auf und wird zum Schluss mit lauwarmem Wasser gewaschen. Durch die Behandlung mit Weinstein wird ihre Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe nicht unbedeutend erhöht; ihre Festigkeit ist aber geringer als die der entschälten Seide, sie wird daher als Schussseide verwendet.

Ecrûseide, harte Seide, wird aus der Rohseide durch Waschen mit Wasser, kurzer Behandlung mit schwefliger Säure, verdünntem Königswasser und Waschen gewonnen. Sie wird nur selten verarbeitet.

Bleichen der Tusserseide. Die abgekochte Rohseide wird 15 Minuten mit einer lauwarmen Lösung von übermangansaurem Kali behandelt und das hiebei auf der Faser abgeschiedene Mangansuperoxydhydrat durch wässerige schweflige Säure entfernt.

Ebenso wie für Wolle und echte Seide ist auch für die Tusserseide das Wasserstoffsuperoxyd ein ausgezeichnetes Bleichmittel. Zur Verminderung der Kosten wendet man auch eine Flüssigkeit an, in der Baryumsuperoxyd suspendirt ist und entwickelt direkt auf der Faser durch Behandlung mit Salzsäure Wasserstoffsuperoxyd, das so frisch erzeugt, die Faser energisch bleicht.

Buntrock.

Die Beizen.

Die Befestigungsmittel der Farbstoffe auf der Faser, die befähigt sind, sich selbst auf und in den Fasern der Textilstoffe niederzuschlagen und die später zur Verwendung kommenden Farbstoffe, welche als solche keine Affinität zur Faser besitzen, auf der letzteren zu fixiren, dadurch, dass sie mit jenen unlösliche chemische Verbindungen eingehen, nennt man Beizen (Mordants), und die Operationen, in denen die Beizen befestigt werden, Beizprozesse.

Entsprechend der Verschiedenheit der Gespinnstfasern und Farbstoffe in chemischer Beziehung, ist auch die Anzahl der Beizen, die als Bindemittel zwischen Faser und Farbstoff fungiren, eine grosse, da nicht jede Beize für alle Farbstoffe auf allen Fasern Anwendung finden kann.

Die Befestigung der unmittelbar nicht haftenden Farbstoffe auf der Faser geschieht in der Weise, dass die Beizen sich einerseits mit der Faser, andererseits mit dem Farbstoff zu einer unlöslichen Verbindung — Faser-Beize-Farbstoff — vereinigen.

Mitunter verbindet sich die Beize jedoch nicht mit der Faser, sondern dient nur dazu, den Farbstoff als einen Farblack im Inneren der Faser unlöslich niederzuschlagen. Es kann in dem Falle natürlich keine chemische Verbindung von Faser, Beize und Farbstoff entstanden sein, die nicht in Reaktion gezogene Faser umschliesst vielmehr nur die unlösliche Verbindung von Farbstoff und Beize, den Farblack.

Man nimmt zur Erklärung dieser Erscheinung an, dass die Beize durch Osmose, wie z. B. bei der Baumwolle, durch die Zellwand in das Innere der hohlen Faser wandert; spült man nun die letztere schnell ab und bringt sie in eine Lösung der ebenfalls osmosefähigen Farbstoffe, so wandert auch diese in die Poren und Höhlungen der Faser, treffen hier mit der zurückgebliebenen Beize zusammen und bilden den unlöslichen Farblack. Durch die Fällung verlieren sowohl Beize als Farbstoff ihre Beweglichkeit, sie können sich auf dem Wege, auf dem sie in die Faser gedrungen sind, nämlich durch Osmose, nicht wieder entfernen, sondern sind gezwungen dauernd dort zu bleiben, wo sie niedergeschlagen wurden.

Somit ist auch die Behandlung der Faserstoffe mit Beizen und Farbstoffen leicht zu übersehen. Die Anwendung der Lösungen von Beize und Farbstoff muss fast immer getrennt von einander geschehen.

Meistens lässt man zuerst die Beize und später dann die Farbstofflösung auf die Faser einwirken.

Bei Anwendung von Farbstoffsäuren muss man aus der Lösung der Beize ein Metalloxydhydrat oder ein unlösliches basisches oder normales Salz auf der Faser niederschlagen; bei Anwendung von Farbstoffbasen muss die zur Bildung des Farblackes erforderliche Säure in Form eines unlöslichen Salzes auf der Faser befestigt werden. Die Farbstoffbasen bedürfen, da sie Seide und Wolle meistens direkt färben, nur dann einer Beize, wenn sie zum Färben der Baumwolle verwendet werden sollen. Gewöhnlich dient Gerbsäure als Beize, da sie auch in Form eines unlöslichen Salzes geeignet ist, mit derartigen Farbstoffen unlösliche Farblacke zu bilden.

Zur Befestigung der Farbstoffsäuren sind fast immer Beizen, und zwar Metallsalze nöthig. Um diese in die unlösliche Form überzuführen, nimmt man Lösungen solcher Metallsalze, die durch Abgabe von Säure leicht in Oxydhydrate oder basische Salze übergehen, oder doch mit Hülfe von Fällungsmitteln in eben diese Formen oder in unlösliche neutrale Salze übergeführt werden können. Diese unlöslichen Salze bilden dann später mit dem Farbstoffe die Farblacke.

Auf der Wollfaser befestigt man die Beizen sehr einfach dadurch, dass man die Wolle mit einer verdünnten Lösung der Metallsalze, eventuell unter Zusatz von Weinstein etc. kocht.

Die dabei sich abspielenden Vorgänge sind noch nicht genau bekannt, jedoch lässt sich annehmen, dass unter dem Einfluss der Wärme, der Verdünnung und hauptsächlich der Faser die Metallsalze dissociiren; einerseits wird ein Oxydhydrat oder ein basisches Salz auf der Faser unlöslich niedergeschlagen und verbindet sich sehr wahrscheinlich mit der Faser, andererseits aber bleibt freie Säure oder ein saures Salz im Färbebade zurück. Eine grosse Rolle beim Beizen spielen auch die reduzirenden Eigenschaften der Wolle.

Die Seide wird ähnlich der Wolle gebeizt, nur vermeidet man hohe Temperaturen. Metallsalzlösungen, die dieser Faser imprägnirt werden, dissociiren und befestigen sich unlöslich bereits beim blossen Waschen mit Wasser.

Die Baumwolle kann eine derartige Dissociation der Metallsalze durch Kochen in ihren Lösungen nicht herbeiführen. Man wählt daher Salze, die sich leicht in unlösliche Formen verwandeln, wenn sie wie die essigsauren Salze des Eisens und Aluminiums, nach der Imprägnation feuchter warmer Luft ausgesetzt werden, oder wenn sie auf der Faser mit Bädern von Ammoniak, Kalk, Soda etc. behandelt werden.

Thonerdebeizen.

Schwefelsaure Thonerde, $Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$, wird aus Kryolith und Bauxit gewonnen; sie darf nur dann als Beize verwandt werden, wenn sie frei von Säure und Eisen ist. Beim Neutralisiren einer Lösung von Aluminiumsulfat in Wasser mit einfach- oder doppeltkohlensaurem Natron, kohlensaurem Kalk oder Aluminiumoxydhydrat entstehen Lösungen von basischen Aluminiumsulfaten, die, je nach der Menge des beigefügten Neutralisationsmittels, verschieden zusammengesetzt sind:

$$\underset{\text{normales Aluminiumsulfat}}{Al_2(SO_4)_3} + 2\,NaHCO_3 = \underset{\text{basisches Aluminiumsulfat}}{Al_2(SO_4)_2(OH)_2} + Na_2SO_4 + 2\,CO_2$$

$$2\,Al_2(SO_4) + 6\,NaHCO_3 = \underset{\text{basisches Aluminiumsulfat}}{Al_4(SO_4)_3(OH)_6} + 3\,Na_2SO_4 + 6\,CO_2$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 4\,NaHCO_3 = \underset{\text{basisches Aluminiumsulfat}}{Al_2(SO_4)(OH)_4} + 2\,Na_2SO_4 + 4\,CO_2$$

Diese basischen Salze sind weit mehr befähigt Thonerde an die Faser abzugeben, als das normale Aluminiumsulfat und die Menge der Thonerde, die sich nach erfolgter Imprägnation mit der Lösung niederschlägt, steigt mit der Basicität der Salzlöungen (Liechti und Suida), während normale und sogar saure Salze oder freie Schwefelsäuren zurückbleiben.

Anwendung zum Beizen der Baumwolle. Da das normale Aluminiumsulfat ausserordentlich beständig ist, wendet man Lösungen von basischen Aluminiumsulfaten an. Würde man nun die Faser mit diesen Beizen tränken und trocknen, so könnte man allerdings eine reichliche Menge von Thonerde auf ihr niederschlagen, gleichzeitig aber würde die Baumwolle durch die freiwerdende Säure oder durch das saure Salz des Aluminiumsulfates, die beide, wie oben erwähnt, zurückbleiben, angegriffen werden. Diesem Uebelstande beugt man vor, indem man die Faser mit basischen Aluminiumsalzen imprägnirt, trocknet und mit Ammoniak, Ammoniumkarbonat, Natriumphosphat, Arseniat oder Silikat, oder auch Seife, die Thonerde als unlösliches Aluminiumsalz auf der Baumwolle fixirt.

Diese Lösung des basischen Salzes stellt man sich gemäss der angegebenen Formel aus 200 g normalem schwefelsaurem Aluminium, gelöst in einem Liter Wasser und der entsprechenden Menge einfach oder doppeltkohlensaurem Natrium, her. Die Baumwolle wird nun mit dieser Lösung getränkt, ausgedrückt, bei niedriger Temperatur getrocknet und in einer Lösung von 50 g Ammoniak oder 10 g Seife, oder 5 bis 10 g Natriumphosphatarsenik oder Silicat auf 1 Liter Wasser ungefähr 10 Minuten lang umgezogen. Die Beize ist dann fixirt und der Stoff nach dem Waschen zum Färben vorbereitet.

Anwendung zum Beizen der Wolle. Dieser Faserstoff hat die Eigenschaft, die Dissociation des basischen Aluminiumsulfates beim Kochen seiner Lösung zu leicht herbeizuführen, bevor noch die Salze in das Innere der Faser dringen können. Wolle mit derartigen Lösungen gekocht, würde eine Ablagerung der Thonerde oben auf der Faser erleiden. Die dann später beim Färben entstehenden Farblacke würden, da sie nur oberflächlich haften, leicht abfallen.

Man verwendet daher zum Beizen der Wolle normales Aluminiumsulfat, das allerdings langsamer, aber doch, zumal bei Gegenwart von Weinstein, von dieser Faser zersetzt wird. Der Beizprozess besteht darin, dass man die Wolle in ein Bad von 8 g schwefelsaurer Thonerde und 7 g Weinstein (doppelweinsaurem Kali) in einem Liter Wasser innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden allmälig zum Sieden erhitzt, $\frac{1}{2}$ Stunde kocht und gut auswäscht.

Anwendung zum Beizen der Seide. Die Seide wird gut

mit Wasser durchnässt, um eine gleichmässige Aufnahme der Beize zu ermöglichen, und über Nacht in eine starke Lösung von Aluminiumsulfat gelegt; hierauf tüchtig in Wasser, dem zweckmässig wenig Kalk zugesetzt wurde, gespült und getrocknet.

Schon während des Durchtränkens mit dem Beizmittel wird ein Theil des aufgesaugten Aluminiumsulfates durch die Faser zersetzt. Das Waschen mit Wasser vervollständigt dann diese Zersetzung in unlösliches basisches Salz, das sich in der Faser niederschlägt, und freie Säure oder saures Salz, das vom Spülwasser entfernt wird.

Alaune. Der Kalialaun $K_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ und der Ammoniakalaun $(NH_4)_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ werden, trotzdem sie weniger Thonerde enthalten als Aluminiumsulfat, dennoch häufiger in der Färberei verwendet, weil sie leichter säure- und eisenfrei herzustellen sind.

Aus ihren Lösungen können durch Zusatz von kohlensaurem Natron, Kalk etc., die bereits unter schwefelsaurer Thonerde besprochenen basischen Salze erhalten werden. Derartige, theilweise mit Alkali abgesättigte Alaunlösungen bezeichnet man als abgestumpfte Alaune.

Die Alaune finden auf ähnliche Weise zum Beizen der Faserstoffe, hauptsächlich der Wolle, Verwendung, wie schwefelsaures Aluminium.

Aluminiumacetate. Die Lösung des normalen essigsauren Salzes der Thonerde $Al_2(CH_3COO)_6$ ist unbeständig; bei der Aufbewahrung, rascher noch beim Erwärmen auf 40° scheiden sich aus ihr Krusten von basischen Aluminiumacetaten aus.

Eine solche Lösung ist nun nicht wohl zum Beizen der Faserstoffe anwendbar, da sich — in Folge der zu frühzeitigen Dissociation des normalen Aluminiumacetates — die Thonerde nicht im Inneren, wohl aber auf der Oberfläche der Faser abscheiden würde.

Es dient daher kein reines normales Aluminiumacetat als Thonerdebeize, sondern eine Verbindung, in der die Thonerde sowohl mit Essigsäure als auch mit anderen Säuren verbunden ist, und die ausserdem eine gewisse Menge von Alkalisalzen enthält. Es giebt zwei Methoden, nach denen derartige Verbindungen hergestellt werden können; die eine beruht auf der Wechselwirkung zwischen Alaun und Blei- oder Baryumacetat, die andere auf der Auflösung von Thonerdeniederschlägen in Essigsäure.

Nach der ersteren dieser Methoden werden 2500 g Alaun und 1800 g essigsaures Blei in 5 Liter Wasser gelöst. Die erhaltene klare Beize (essigsaure Thonerdebeize) hat ein spez. Gew. von 15° Bé. und lässt sich unverändert aufbewahren. Man nimmt an, dass sie ein Salz der Thonerde mit Essigsäure und Schwefelsäure, ein Aluminiumacetatsulfat ist, und ausserdem Kaliumsulfat enthält, welch letzteres die Haltbarkeit der Beize nicht unwesentlich erhöht.

Häufig wird ausser dieser Beize eine Modifikation derselben vor dem Drucken hergestellt, die den Namen abgestumpfte oder basisch essigsaure Thonerde führt. Dieselbe wird auf analoge Weise aus sogen. abgestumpftem Alaun und essigsaurem Blei gewonnen (Witt).

Um die Anwendung des zur Herstellung dieser Beizen nöthigen Bleiacetates zu vermeiden und die Kosten zu verringern, fällt man aus den Lösungen von Aluminiumsulfat oder Alaun mit Soda basisches Aluminiumsulfat und löst dieses in Essigsäure auf. Nach Witt werden

36 kg Alaun in 400 Liter warmem Wasser gelöst und mit der Lösung von 31 kg Sodakrystallen in 400 Liter Wasser gefällt. Der entstandene Niederschlag wird achtmal durch Dekantiren ausgewaschen, dann auf ein Filter geworfen, abtropfen gelassen und gepresst. Je 15 kg der so erhaltenen dicken Paste werden nun in 6 Liter Essigsäure von 8° Bé. eingerührt und bei etwa 32° bis zur völligen Lösung erwärmt. Die Beize ist für den Zeugdruck ebenso brauchbar als die mit Bleiacetat bereitete, aber nicht ganz so haltbar, vermuthlich wegen der geringen Menge der in ihr enthaltenen Alkalisalze. Es giebt für die Zubereitung dieser Beizen, die in der Praxis den Namen Rothbeizen führen, eine ganze Reihe von Vorschriften, in denen die angewendeten Bestandtheile und deren relative Verhältnisse wechseln. Die Zusammensetzung der in diesen Lösungen enthaltenen beizenden Salze ist nicht genau bekannt, jedoch nimmt man bei allen an, dass auf den Geweben unlösliche basische Thonerdesalze abgeschieden werden, die während des Färbens mit Farbstoffen zu glänzenden Thonerdelacken zusammentreten.

Anwendung auf Baumwolle. Diese Beizen gelangen bei der Türkischrothfärberei und besonders häufig bei dem Kattundruck, in diesem Falle mit Mehl oder Stärke verdickt, zur Anwendung. Nach dem Bedrucken werden die Stoffe, unter Vermeidung einer zu hohen Temperatur, durch welche die Fähigkeit der Beize, sich mit Farbstoffen zu verbinden, sehr verringert werden würde, getrocknet, und in einem Raume bei 32 bis 38° einer Atmosphäre ausgesetzt, die einen gewissen Feuchtigkeitsgrad hat. Hier wird die Verdickung (Dextrin, Stärke etc.) erweicht, und die Beize dringt in das Gewebe ein und wird als unlösliches basisches Salz grösstentheils auf der Faser fixirt, unter gleichzeitigem Freiwerden von Essigsäure. Man nennt diese Behandlung des Stoffes mit einer feuchtwarmen Luft das „Hängen".

Um auch den durch diese Operation nicht veränderten Theil der Beize zu zersetzen und auf der Faser unlöslich niederzuschlagen — andernfalls würden die nicht bedruckten Stellen der Stoffe durch das Auslaufen der etwa noch löslichen Beizen beschmutzt werden — und endlich um die Verdickungsmittel zu entfernen, werden die Stoffe nach dem „Hängen" durch heisse Lösungen von Kuhmist, arsensaurem, phosphorsaurem, kieselsaurem Natrium, Ammoniak, kohlensaurem Ammonium, Kalk etc. gezogen. Die Entfernung des Verdickungsmittels gelingt besser durch einen Aufguss von Kleie, deren Diastase die Umwandelung der unlöslichen Stärke in lösliche Glukose bewirkt (Hummel, Färberei und Bleicherei 123).

Anwendung auf Wolle oder Seide. Da die Dissociationsfähigkeit der essigsauren Thonerde der Wolle gegenüber ausserordentlich stark ist und die Beize in Folge dessen nicht in das Innere der Faser dringen kann, sondern nur oberflächlich abgeschieden wird, ist sie für Wolle nicht verwendbar.

Auf Seide finden die Beizen nur bei Stoffen Anwendung, die mit Alizarinfarben gefärbt werden sollen. Zu diesem Zwecke wird die Seide lediglich mit der Beize imprägnirt und gut ausgewaschen.

Aluminiumchlorid, **Aluminiumacetate** und **Aluminiumchlorat** werden nur selten als Beizen angewendet, wohl aber das erstere zum Karbonisiren der Wolle.

Rhodanaluminium. Diese Beize wird durch Einwirkung von Rhodanbaryum oder Rhodancalcium auf Aluminiumsulfat erhalten; sie ist als Ersatz der essigsauren Thonerdebeizen für die Baumwolldruckerei zur Herstellung von Alizarindampfrothfarben wichtig, da sie die stählernen Abstreichmesser nicht angreift. Zum Beizen von Wolle und Seide findet sie dagegen selten Verwendung.

Oxalsaure und weinsaure Thonerde, erhalten durch Auflösen von Thonerdehydrat in den betreffenden Säuren, werden mitunter in der Kattundruckerei zur Erzeugung gewisser Dampffarben angewendet, nicht aber zum Beizen der Wolle und Seide. Man nimmt jedoch an, dass die günstige Wirkung, die ein Zusatz von Weinstein beim Beizen der Wolle mit Aluminiumsulfat oder Alaun bewirkt, auf die Bildung des weinsauren Aluminiums zurückzuführen ist.

Natriumaluminat, $Al_2Na_2O_4$, wird durch Lösung von gefälltem Thonerdehydrat in Natronlauge erhalten; die in der Beize enthaltene Thonerde kann durch Chlorammonium gefällt werden. Beim Kattundruck wird die mit Dextrin verdickte Beize auf das Gewebe aufgetragen, getrocknet und das Gewebe durch eine Lösung von Chlorammonium gezogen, wobei sich die Thonerde auf der Faser fixirt.

Eisenbeizen.

Verschiedene Eisenverbindungen werden als Beizen verwendet, um Eisenoxydhydrat oder basische unlösliche Eisensalze auf den Fasern zu fixiren. Sie kommen in zwei Oxydationsstufen, als Eisenoxydul- und als Eisenoxydsalze, vor.

Schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, grüner Vitriol. Das Salz findet als Beize für Baumwolle und Seide selten, als Beize in der Schwarzfärberei der Wolle etwas häufiger Verwendung. Im letzteren Falle bildet sich auf der Wollfaser eine Verbindung von Eisen mit dem Farbstoff des Blauholzes.

Essigsaures Eisenoxydul. Zur Bereitung dieser Beize löst man Eisendrehspäne in roher Holzessigsäure, die noch Bestandtheile des Holztheers wie Guajacol, Kreosot, Pyrogallolàther enthält, durch deren Gegenwart eine Oxydation des erhaltenen Oxydulsalzes verhindert wird.

Anwendung auf Baumwolle. Die holzessigsaure Eisenbeize wird in der Baumwollfärberei nicht häufig und dann meistens zur Herstellung dunkler Farbentöne unter Beihülfe von Gerbsäure gebraucht; eine um so ausgedehntere Verwendung hat sie aber in der Kattundruckerei zur Erzeugung von Schwarz, Violett und Braun gefunden, unter Anwendung eines Verfahrens, das dem bei essigsaurer Thonerde beschriebenen (S. 54) ähnlich ist.

Die mit dieser Beize, mit Hülfe eines Verdickungsmittels, bedruckten Stoffe werden getrocknet und in einer feuchtwarmen Luft aufgehängt. Während der „Hänge“ entweicht Essigsäure und das zurückbleibende basisch essigsaure Eisenoxydul wird jetzt auf der Faser durch den Luftsauerstoff zu unlöslichem, basisch essigsaurem Eisenoxyduloxyd und schliesslich zu der entsprechenden Oxydverbindung oxydirt. Wenn auch die Gegenwart der oben genannten Theerbestandtheile die Oxydation des Salzes auf der Faser sehr verlangsamt und

so eine innige Verbindung zwischen den niedergeschlagenen Produkten und der Faser ermöglicht, so setzt man doch, um sie noch mehr zu verlangsamen, der Beize Substanzen wie arsenige Säure, Glycerin etc. zu. Die mit Hülfe von arseniger Säure erhaltenen Schwarzfärbungen sind ferner erheblich schöner, als die ohne diesen Zusatz erzeugten Töne.

Anwendung auf Seide. Zum Beizen der Wolle findet holzessigsaures Eisen keine Anwendung, wohl aber zum Schwarzfärben und Beschweren der Rohseide. Die Operation besteht darin, dass man die Seide mit Gerbsäure (Kastanienextrakt) sättigt, hierauf mit einer Lösung von holzessigsaurem Eisen behandelt und der Luft aussetzt.

Diese Behandlung wird so oft wiederholt, bis die gewünschte Farbe und Beschwerung erzielt ist. Es ist hiebei zu bemerken, dass auf diese Weise eine Beschwerung der Seide bis zu 400% erzielt werden kann.

Schwefelsaures Eisenoxyd, in der Praxis fälschlich salpetersaures Eisen genannt, wird durch Oxydation von Eisenvitriol mit Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure gewonnen. Je nach der Menge der zugesetzten Schwefelsäure entstehen hierbei Beizen, die entweder normales Ferrisulfat, bei Gegenwart von Wasser und H_2SO_4 ein basisches Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_2(OH)_2$ und bei Abwesenheit von Schwefelsäure Ferrinitratsulfat enthalten.

Anwendung auf Baumwolle. Nur die Lösungen des basischen Ferrisulfates, die unter Umständen schwach sauer sein können, dienen zum Schwarzfärben der Baumwolle. Letztere wird zu diesem Zwecke vorerst mit einer Gerbsäurelösung und dann mit der Beize behandelt, wobei gerbsaures Eisenoxyd und unlösliches basisches Eisensulfat entsteht. Um das basische Eisensulfat vollständig auf der Faser niederzuschlagen und um die Säure zu neutralisiren, wird die Baumwolle mit Wasser, dem geringe Mengen von Kreidepulver zugesetzt werden, gewaschen und nunmehr die durch das gerbsaure Eisen bereits dunkel gefärbte Faser in einer Blauholzlösung vollständig ausgefärbt.

Zum Beizen der Wolle wird das basische Ferrisulfat nicht benutzt; sehr häufig findet es aber als Beizmittel zum Schwarzfärben.

Anwendung auf Seide. Rohseide wird mit einer Sodalösung durchtränkt, gewaschen, mit basischem Ferrisulfat gebeizt, gewaschen und wieder mit Sodalösung behandelt. Diese Operationen werden nach Bedarf wiederholt, gleichzeitig findet auch hier eine Beschwerung der Faser statt.

Abgekochte Seide wird zuerst mit der Beize behandelt, mit kaltem und dann mit lauwarmem Wasser gewaschen. Auch hier sind diese Operationen einigemale zu wiederholen. Nachdem die Seide noch in einem Seifenbade gewaschen worden ist, wird sie mit Blauholz ausgefärbt.

Ferrisulfatnitrat wird hauptsächlich zum Schwarzfärben der Baumwolle nach der unter Ferrisulfat angegebenen Methode verwendet.

Ferrinitrat, aus Eisenspähnen und Salpetersäure erhalten, wird selten und zwar in der Baumwollfärberei zur Erzeugung von Rostfarben benutzt.

Von den übrigen Eisensalzen werden nur wenige und auch diese in beschränktem Maasse verbraucht.

Zinnbeizen.

Unter den Verbindungen des Zinns unterscheidet man hinsichtlich der Oxydationsstufen: Stannoverbindungen (Zinnoxydulsalze), Stanniverbindungen (Zinnoxydsalze) und Stannate, Salze, in denen das Zinnoxydhydrat die Rolle einer Säure spielt. Die Zinnoxydulsalze sind starke Reduktionsmittel.

Zinnchlorür, Zinnsalz, löst sich in wenig Wasser klar auf und wird beim Verdünnen dieser Lösung als unlösliches basisches Chlorür oder Oxychlorür, Sn(OH)Cl, niedergeschlagen. Diese Verbindungen bilden sich auch beim Stehen der Lösung an der Luft, nicht aber bei Gegenwart von freier HCl. Für Baumwolle wird Zinnsalz allein selten als Beize benutzt, meistens wird es anderen Beizen zugesetzt, um deren Farblacken eine bestimmte Farbe zu ertheilen. Auch zum Beschweren und Schwarzfärben der Seide dient es in Verbindung mit Catechu. Hauptsächlich findet es jedoch als Beize für Cochenillescharlach Verwendung.

Anwendung auf Wolle. Wie schon öfter erwähnt, muss eine Wollbeize derart beschaffen sein, dass sie von der Faser allerdings zerlegt wird, dieser Zerlegung jedoch einen gewissen Widerstand entgegensetzt, bis sie in das Innere der Faser eingedrungen ist. Dort kann dann die Zerlegung vor sich gehen. Alle Beizen, die durch Temperaturerhöhung, durch Verdünnung oder unter dem Einflusse der Wollfaser selbst sich schon ausserhalb der Faser zersetzen, liefern schlechte Resultate. Die Zinnoxydsalze (Zinnchlorid) zersetzen sich schon beim Erhitzen der Lösungen und die basischen Ausscheidungen werden von der Wollfaser nicht aufgenommen. Hinreichende Mengen von freier Säure verhindern die Dissociation, sie verhindern aber auch, dass die Wollfaser basische Salze aus den Lösungen aufnimmt. Aus einer Lösung von Zinnchlorür mit freier Säure kann jedoch Wolle basische Zinnsalze aufnehmen. Da vorzugsweise die Salze der organischen Säuren die Fähigkeit besitzen, sich erst im Inneren der Faser zu zerlegen, so setzt man beim Ansieden der Wolle mit Zinnsalz vortheilhaft dem Bade etwas Oxalsäure oder Weinstein zu.

Salpetersaures Zinnoxydul dient als Beize zur Herstellung von Cochenille-Scharlach.

Zinnchlorid und Zinnchlorid-Chlorammonium ($SnCl_4 + 2\,NH_4Cl$ = Pinksalz) scheiden aus ihren verdünnten Lösungen beim Kochen Zinnoxydhydrat ab: $SnCl_4 + 4\,H_2O = Sn(OH)_4 + 4\,HCl$; sie dienen zum Beschweren der Seide und als Beize beim Färben der Baumwolle mit Rothholz, Blauholz, Gelbholz.

Anwendung auf Baumwolle. Die Baumwolle wird mit Gerbsäurelösung und dann mit einer Zinnchloridlösung behandelt, gewaschen und mit Rothholz etc. gefärbt; die Gerbsäure ist in diesem Falle lediglich Fixirungsmittel des Zinnoxyds und das letztere bildet als Beize mit dem Farbstoffe des Blauholzes einen unlöslichen Farblack. Wendet man jedoch basische Farbstoffe an, so wirkt die Gerbsäure als Beize und das Zinn dient nur zum Befestigen der Gerbsäure.

Zur Beschwerung der Seide mit Zinnchlorid wird Rohseide mit Zinnchloridlösung behandelt, gewaschen, durch verdünnte Natrium-

karbonatlösung gezogen und auf gewöhnliche Weise mit Seife abgekocht.

Nach dem neueren Verfahren der Phosphaterschwerung wird die mit Pinksalz gebeizte und gewaschene Seide mit einer Lösung von Natriumbisulfat behandelt. Die Operationen des Pinkens werden solange wiederholt, bis die beabsichtigte Erschwerung erzielt ist. Der Glanz der Seide wird hiedurch auch erhöht.

Zinnsaures Natron, Präparirsalz, $Na_2SnO_3 + 3\,H_2O$, wird durch Zusammenschmelzen von Natriumhydroxyd, Chilisalpeter und Zinn erhalten. Durch Säuren wird das Zinnoxydhydrat aus einer Lösung des Salzes niedergeschlagen.

Anwendung auf Baumwolle und Wolle. Die Stoffe werden in einer Lösung von zinnsaurem Natron getränkt und schnell durch stark verdünnte Schwefelsäure gezogen. Hiedurch wird auf der Faser Zinnoxydhydrat befestigt und dieses bildet mit den mitfolgenden Farbstoffen Farblacke.

Chrombeizen.

Man unterscheidet unter den Chrombeizen Salze des Chromoxydes und Salze der Chromsäure. Die Salze der Chromsäure wirken aber erst dann beizend, wenn sie zu Chromoxyd oder basischen Chromisalzen reduzirt sind.

Kaliumbichromat, $K_2Cr_2O_7$, ist als kräftiges Oxydationsmittel und als weitverbreitetes Beizmittel, besonders für Wolle, in der Färberei und Druckerei werthvoll. In vielen Fällen ersetzt man es durch das billigere Natriumbichromat.

Anwendung auf Baumwolle. Zur Erzeugung von Chromgelb auf Baumwolle wird der Stoff mit Bleinitrat oder Bleiacetat getränkt und das Bleisalz mit Ammoniak oder schwefelsaurem Natron auf der Faser gefällt. Wird hierauf der Stoff durch heisse Lösung von Kaliumbichromat gezogen, so bildet sich monochromsaures Blei auf der Faser, dessen Farbe und somit auch die des Stoffes durch Kalkmilch unter Bildung des basischen Bleichromats in Chromorange umgewandelt werden kann. Zur Erzeugung von Braun wird Baumwolle mit Catechuabkochung behandelt und durch heisse Kaliumbichromatlösung gezogen. Das letztere oxydirt Catechin zu brauner Japansäure; es dient also hier zur Oxydation, ebenso beim Anilinschwarzfärben.

Anwendung auf Wolle. Die Beizung der Wolle mit Kaliumbichromat und Natriumbichromat beruht auf einer Absorption von Chromsäure durch die Faser. Wird Wolle mit einer Lösung von Kaliumbichromat und wenig Schwefelsäure gekocht (Ansieden), so bindet sie in erheblicher Menge Chromsäure waschecht, die dadurch gelb gefärbt wird. Da nun das Alizarin, die Farbstoffe des Blauholzes, des Rothholzes, des Gelbholzes nicht mit Chromsäure, wohl aber mit Chromoxyd Farblacke bilden, so ist immer erst die Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd erforderlich, bevor sich die Chrombeize bilden kann. Bei Anwendung des Blauholzes wirkt in diesem enthaltenes Hämatoxylin als Reduktionsmittel, indem es durch Chromsäure zu Hämateïn oxydirt wird, das nun seinerseits mit dem gleichzeitig entstehenden Chromoxyd den Farblack bildet. In anderen Fällen findet aber eine Reduktion

der Chromsäure nur unter Zerstörung eines Theiles des Farbstoffes, also unter Verschwendung von werthvollem Material statt. In solchen Fällen hat die Reduktion zu Chromoxyd schon beim Ansieden zu geschehen, indem man dann Weinstein oder Oxalsäure zusetzt.

Die angesottene Wolle hat eine blassblaugrüne bis gelbgrüne Farbe; ist sie bräunlich, so muss das diese Färbung bedingende chromsaure Chromoxyd vor dem Färben durch ein Natriumbisulfitbad zu grünem Chromoxyd reduzirt werden.

Seide wird zur Erzeugung von Catechubraun und Blauholzschwarz mit Kaliumbichromat ähnlich wie Baumwolle behandelt.

Chromalaun, $Cr_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 24 H_2O$. Die Lösung dieses bei der Anthrachinonfabrikation als Nebenprodukt gewonnenen Salzes hat eine schmutzigblaue Farbe, die bei längerem Kochen in dunkelgrün übergeht. Durch Eintragen von kohlensaurem Natron oder von gefälltem Chromoxydhydrat in Chromalaunlösungen werden Lösungen von basischen Salzen, z. B. $Cr_2(SO_4)(CO)_4$ erhalten, die sich unverändert aufbewahren lassen. Je basischer die Beizflüssigkeit, um so mehr Chromoxyd wird von der Faser fixirt.

Schwefelsaures Chromoxyd, erhalten durch Auflösung von gefälltem Chromoxyd in Schwefelsäure, giebt mit kohlensaurem Natrium oder Chromoxydhydrat basische Salze, die als Beize eine ähnliche Verwendung finden als der Chromalaun.

Chromacetat (essigsaures Chromoxyd). Eine Lösung des normalen Salzes wird durch Mischung der Lösungen von Chromalaun und Bleiacetat bereitet. Die violette Lösung wird durch Verdünnung und Kochen nicht zersetzt, auch mit Sodalösung, kaustischen, phosphorkieseligen Alkalien, Türkischrothöl entsteht in der Kälte kein Niederschlag; mit Sodalösung erhält man eine basische Beize, die lange Zeit ohne Zersetzung aufgehoben werden kann.

Verbraucht man bei der Herstellung des normalen Salzes weniger Bleiacetat als zum Ausfällen der gesammten Schwefelsäure erforderlich ist, so entstehen Lösungen von schwefelessigsaurem Chromoxyd. Die Beizen sind für den Zeugdruck werthvoll.

Chromsaures Chromoxyd, erhalten durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Chromsäure, dient in erster Linie zum Klotzen der Baumwolle.

Chromchlorid, erhalten durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure, und basisches Chromchlorid, erhalten durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Chromchlorid, dienen zum Beizen der Baumwolle.

Chromfluorid. Diese Beize dient als Ersatz des Kaliumbichromats in der Wollfärberei, wenn in letzterer die oxydirende Wirkung der Chromsäure vermieden werden soll (G. Stein).

Alkalische Chromoxydhydratlösung. Kaustische Alkalien fällen aus Lösungen von Chromoxydsalz einen schmutzigvioletten Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst. Taucht man Baumwolle in eine solche Lösung, so wird Chromoxyd in feinster Vertheilung in der Faser abgeschieden (Köchlin). Thierische Fasern können, da sie von Alkalien angegriffen werden, nicht auf diese Weise gebeizt werden.

Kupferbeizen.

Von den Salzen des Kupfers finden in der Färberei und Druckerei nur das schwefelsaure, salpetersaure und essigsaure Kupfer, Schwefelkupfer und Kupferchlorid Verwendung; und auch diese nur in verhältnissmässig beschränktem Maasse. Die Kupfersalze dienen meistens als Oxydationsmittel, daneben haben sie auch beizende Wirkung.

So verwendet man in der Baumwollfärberei mit Blauholz, Catechu etc., zur Herstellung von Anilinschwarz Kupfersulfat, desgleichen zur Erhöhung der Echtheit gewisser substantiver Farbstoffe. (Nachkupfern.) Schwefelkupfer findet in der Anilinschwarzdruckerei Verwendung. Auch in der Wollfärberei wird Schwefelkupfer neben Kupfersulfat und Eisenvitriol für Blauholzabkochungen oder zum Nachdunkeln benutzt. In der Seidenfärberei setzt man dem Blauholzbade geringe Mengen von Kupfersalzen zu, um dem Schwarz einen mehr bläulichen Ton zu geben.

Oelbeizen.

Diese Präparate dienen fast ausschliesslich zum Beizen der Baumwolle in der Türkischrothfärberei.

In der Türkischrothfärberei werden die gebleichten Baumwollgewebe vor dem Färben mit Krapp in einer Emulsion von Tournantöl (einem ranzigen Olivenöl) mit kohlensaurem Kali, oft unter Zusatz von Schaf- und Kuhmist bearbeitet, ausgewunden und an der Luft getrocknet. Die Behandlung der Fettemulsion, der sogen. Weissbeize, wird in Zwischenräumen von je 7 Tagen 5mal und öfter wiederholt. Erst dann erfolgt die eigentliche Beizung mit Thonerdesalzen und hierauf die Ausfärbung mit Krapp.

Nach Einführung der Theerfarbstoffe in die Färberei machte man die Entdeckung, dass das Oelen der Baumwolle nicht nur für den Krapp werthvoll sei, sondern dass sich auch eine derartig vorbereitete Baumwolle den Anilinfarbstoffen gegenüber wie thierische Faser verhält.

Um das ziemlich langdauernde Verfahren der Präparation mit der Weissbeize abzukürzen, verwendet man jetzt die wässerigen Lösungen von Oelbeizen, die man aus Ricinusöl oder Olivenöl und konzentrirter Schwefelsäure herstellt. Diese Präparate führen im Handel den Namen Türkischrothöle. Das Ricinusöl besteht wesentlich aus Oxyölsäureglycerinester: $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_3)_3$.

Olivenöl besteht im Wesentlichen aus Trioleïn oder Oelsäureglycerinester, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$; bei längerem Stehen an der Luft wird es theilweise in Glycerin und freie Oelsäure gespalten: durch letzteres wird Olivenöl ranzig und führt dann den Namen Tournantöl. Beim Schütteln des Tournantöles mit Sodalösung bildet sich eine Lösung von ölsaurem Natrium und in dieser vertheilt sich das Trioleïn, eine Emulsion bildend. Wie im Anfange dieses Kapitels erwähnt, verwendete man früher das Oel in diesem Zustande als Weissbeize in der Türkischrothfärberei.

Jetzt findet das Tournantöl nur noch selten Verwendung, man hat in den sogen. Türkischrothölen Präparate kennen gelernt, die mit grossem Vortheil als Ersatz für diese langwierige Weissbeize dienen können.

Die Herstellung der Türkischrothöle geschieht nach Witt in folgender Weise: Man setzt zu einem gegebenen Gewicht Olivenöl (an dessen Stelle auch Baumwollsaatöl und Arachisöl treten können) die Hälfte seines Gewichtes konzentrirter Schwefelsäure hinzu und verhindert durch Kühlung und langsame Zugabe der Schwefelsäure eine Erwärmung. Das erhaltene Gemisch bleibt 12 Stunden stehen; hierauf verdünnt man, wenn man mit 10 kg Oel verarbeitet hatte, mit 20 kg Wasser und fügt 2 kg Natronlauge hinzu, rührt um und lässt absitzen. Man hebert alsdann die wässerige Schicht ab und neutralisirt die übrigbleibende Oelschicht mit 2,5 kg Natronlauge von 36° Bé. oder mit einer solchen Menge Ammoniak, dass das Gemisch schwach danach riecht. Die so erhaltene Beize ist nicht ganz klar; sie mischt sich mit Wasser zu einer etwas trüben, aber homogenen Flüssigkeit. Man verwendet Lösungen von verschiedener Konzentration. Die damit imprägnirten Gewebe werden am besten im Freien angetrocknet und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur fertig getrocknet, wodurch ein grosser Theil der Beize waschecht befestigt wird.

Bei der Herstellung des Türkischrothöles aus Ricinusöl (es ist dies wohl die gebräuchlichste Methode zur Darstellung des Türkischrothöles) nimmt man weniger Schwefelsäure; auf 10 kg Ricinusöl beispielsweise 2,5 kg Schwefelsäure, mischt unter Vermeidung von Erwärmung, lässt 24 Stunden stehen und wäscht mit Kochsalzlösung, um überschüssige Schwefelsäure zu entfernen. Die so erhaltene Beize ist in Wasser löslich; man verwendet sie entweder so wie sie ist, oder neutralisirt sie mit Ammoniak, Soda oder Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion.

Stark alkalische oder saure Oele sind unbrauchbar. Ebenso verschlechtert ein Ueberschuss an Ricinusöl, das der Einwirkung der Schwefelsäure entgangen ist, die Qualität des Oeles und verursacht auf den zu färbenden Stoffen Flecken.

Ueber die Art der Einwirkung von Schwefelsäure auf Olivenöl oder Ricinusöl gehen die Ansichten der Chemiker, die sich mit Untersuchungen der Endprodukte beschäftigten, aus einander. Liechti und Suida (Mittheil. des technol. Gewerbemuseums in Wien 1883, 3) vermuthen, dass bei der Einwirkung auf Olivenöl wasserlöslicher Oxyoleïn-, Glycerinschwefelsäureester und wasserunlösliche Oxyoleïnsäure nach folgender Formel entstehen (gleichzeitig entwickelt sich selbst in der Kälte schweflige Säure):

$$2\,C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 + 7\,H_2SO_4 = C_{42}H_{78}O_{12}S$$

Trioleïn (Olivenöl) — Monooxyoleïn-Glycerinschwefelsäureester

$$+ 4\,C_{18}H_{34}O_3 + 6\,SO_2 + 4\,H_2O.$$

Oxyoleïnsäure

Somit besteht nach ihrer Ansicht das durch Behandlung mit Schwefelsäure und nachfolgende Neutralisation mit Natronlauge erhaltene Tür-

kischrothöl aus einem Gemenge der Natriumsalze der Oxyoleïnsäure und des Monooxyoleïn-Glycerinschwefelsäureesters.

Das bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Ricinusöl resultirende Türkischrothöl soll aus Trioxyölsäure und dem Trioxyölsäure-Glycerinschwefelsäureester bestehen.

Nach Benedikt wird das Olivenöl bei der Behandlung mit Schwefelsäure in sauren Oxystearinschwefelsäureester

$$C_{17}H_{34}<\begin{matrix}OSO_3H\\COOH\end{matrix}$$

verwandelt, der leicht zu Schwefelsäure und gesättigter Oxystearinsäure

$$C_{17}H_{34}<\begin{matrix}OSO_3H\\OH\end{matrix}$$

verseift werden kann, während die im Ricinusöl enthaltene Ricinölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, in den sauren Schwefelsäureester, $C_{18}H_{33}(OSO_3H)O_2$, dieser ungesättigten Oxysäure, verwandelt wird, die bei der Zersetzung wieder Ricinölsäure und Schwefelsäure liefert. Da das aus Ricinusöl erhaltene Türkischrothöl als ein Gemisch ungesättigter Verbindungen eine grössere Oxydationsfähigkeit besitzt, wird es in der Krappfärberei dem aus Olivenöl erhaltenen vorgezogen.

Ausser den genannten Forschern haben sich Räber, Jacobs, Nölting, Michael, Laytzeff, Fischli u. A. mit der Erklärung der Einwirkung der H_2SO_4 auf Oele beschäftigt. Die Untersuchungen sind jedoch keineswegs als geschlossen zu betrachten; trotzdem kann mit einiger Sicherheit angenommen werden, dass die gewöhnlichen Fettsäuren, die als solche unwirksam sind, durch die Schwefelsäure in Oxyfettsäuren umgewandelt werden und dass dies die wirksamen Bestandtheile der Türkischrothöle sind (Fischli).

Obwohl eine direkte Fixirung einiger Farbstoffe durch Oelbeizen möglich ist, verwendet man letztere doch nur in Gemeinschaft mit anderen, z. B. Thonerde, Aluminiumbeizen, gewissermassen als Vorbeize für die eigentliche Beize; ihre Anwendung beruht auf dem Zustandekommen einer chemischen Verbindung zwischen Baumwollfaser-Oxyfettsäure-Metalloxyd und Farbstoff. Der hiebei in und auf der Faser entstehende Farblack ist glänzender und solider als ein von Fettsäuren freier Lack.

Gerbstoffbeizen.

Gerbsäure oder Tannin bildet den Hauptbestandtheil einer Reihe von Produkten, die sich im Pflanzenreich vorfinden, und die man im gepulverten Zustande mit Wasser und Aether extrahirt. Die wässerige Schicht enthält das Tannin, die ätherische Gallussäure, Harz und andere Verunreinigungen. Tannin ist in reinem Zustande ein amorphes, farbloses Pulver, in Wasser leicht löslich, von zusammenziehendem Geschmack und saurem Charakter. Es ist ein ätherartiges Anhydrid der dreifach hydroxylirten Benzoësäure. Die Anwendung des Tannins als Beize in der Färberei beruht auf der Fähigkeit der Baumwolle und der Seide,

das Tannin aus seinen Lösungen aufzunehmen und festzuhalten: die Menge des aufgenommenen Tannins hängt von der Konzentration der angewandten Lösung ab. Nach J. Köchlin nimmt Baumwolle, die mit einer Tanninlösung von 50 g in einem Liter gesättigt wurde, von neuem Tannin auf, wenn man sie in eine Lösung von 20 g Tannin in einem Liter legt; sie giebt dagegen, wenn man sie in eine Tanninlösung von 5 g in einem Liter legt, so lange Tannin ab, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen fixirtem und gelöstem Tannin eingetreten ist, wobei immer die Anziehungskraft der Baumwolle grösser ist als die lösende Kraft des Wassers. In fliessendem Wasser verliert tannirte Baumwolle ihr gesammtes Tannin. Seide nimmt bis 15 % ihres Gewichtes Tannin (aus heissen Lösungen bis 25 %) auf, das durch warme Seifenlösung wieder entfernt werden kann. Für Wolle findet Tannin keine Verwendung.

Weiter vereinigt sich Tannin mit anorganischen Basen, wie Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd, zu unlöslichen Verbindungen, die nun ihrerseits, obwohl unlöslich, befähigt sind, entweder mit Farbstoffen von saurem Charakter oder mit Farbstoffen von basischem Charakter Farblacke zu bilden.

Endlich vereinigt sich Tannin auch direkt mit organischen Farbbasen zu Farblacken. Während Tannin in diesem Falle als eigentliche Beize dient, ist sie in dem vorhergehenden Falle als Fixirungsmittel für Thonerde etc. -beizen aufzufassen. Während des Zusammentretens der Gerbsäure mit einer Farbbase wird die ursprünglich mit der letzteren verbundene Mineralsäure frei. Man setzt daher nach J. Köchlin zweckmässig eine entsprechende Menge Natriumkarbonat zur Neutralisation dem Farblack hinzu.

Die Verbindungen der Gerbsäure mit Metalloxyden sind meistens ungefärbt. Eine Ausnahme hievon macht das gerbsaure Eisenoxydchlorid, das durch Einwirkung der Gerbsäure auf Eisenbeizen als bläulichschwarzer Farblack erhalten wird. In diesem Falle spielt das Tannin die Rolle eines Farbstoffes.

Anwendung. Baumwolle beizt man mit Tannin, indem man sie in eine heisse Lösung von 10 g pro Liter einlegt und sie so lange darin lässt, bis die Lösung erkaltet ist. Durch die heisse Flüssigkeit wird die Luft aus der Baumwolle entfernt und so ein gleichmässigeres Eindringen der Beize ermöglicht. Man kann jedoch die Zeit, die bei dieser Imprägnation erforderlich ist, bedeutend abkürzen, wenn man eine konzentrirte Tanninlösung anwendet, die etwa 100 g pro Liter enthält. Bei einer derartigen Konzentration genügt ein blosses Durchziehen der Stoffe (Klotzen).

Wie bereits erwähnt, giebt die tannirte Baumwollfaser an Wasser Tannin ab. Es ist daher ein Waschen der gebeizten Faser nur mit Verlusten an Tannin möglich; weiter führt diese Eigenschaft zu Verlusten, die dadurch entstehen, dass das in den später folgenden Farbbädern sich ablösende Tannin einen Theil des Farbstoffes nutzlos niederschlägt und so unwirksam macht. Würde man tannirte Baumwolle direkt mit Farbstoffen behandeln, so würde man Lacke erhalten, die nicht seifenecht sind. Es ist daher zweckmässig, vor dem Färben das Tannin auf der Faser waschecht mit Metallsalzen, besonders Antimonsalzen, zu befestigen. Die Verbindungen dieser Stoffe mit Tannin sind

in Wasser unlöslich und vereinigen sich mit basischen Farbstoffen zu unlöslichen seifenechten Lacken.

Beim Färben von Grau bis Schwarz beizt man mit entsprechender Menge Tannin (1 cg bis 100 g pro Liter und Meter Stoff) und behandelt hierauf mit essigsaurem oder salpetersaurem Eisen von 0,5 bis 2,5 ° Bé.

In der Seidenfärberei wird Tannin zur Herstellung von Schwarz verwendet. Die Seide wird zu diesem Zwecke abwechselnd mit einer Tanninlösung und holzessigsaurem Eisen behandelt. Da Seide aus einer kalten Tanninlösung 15 %, bei 70 ° 25 % Tannin absorbirt, kann es zum Beschweren dieser Faser dienen. Durch Wasser wird das Tannin nicht aus der Seide entfernt, wohl aber durch Seifenlösung.

Buntrock.

Die Farbstoffe.

Farbstoffe sind gefärbte chemische Verbindungen oder Gemische von chemischen Verbindungen, die die Fähigkeit besitzen, im gelösten Zustande der Textilfaser dargeboten, diese — eventuell unter Zuhülfenahme von anderen Stoffen (Beizen) — zu färben. Sie sind eines der wichtigsten Hülfsmittel, welche die Veredelung der Faser nach Zweckmässigkeit, Bedürfniss und den wechselnden Einflüssen der Mode und Geschmack ermöglichen.

Die Farbstoffe werden theils von der Natur erzeugt, theils sind sie Produkte der chemischen Industrie; man unterscheidet demnach **natürliche Farbstoffe** und **künstliche Farbstoffe**.

Es ist zweckmässig, diese Eintheilung beizubehalten, obwohl der Uebergang zwischen beiden Klassen nicht scharf ist und eine Reihe der sogen. natürlichen Farbstoffe synthetisch von dem Chemiker dargestellt sind. Bei dem rastlosen Fortschreiten auf dem Gebiete der künstlichen organischen Farbstoffe ist es wahrscheinlich, dass eine spätere Generation die Schranke zwischen natürlichen und künstlichen Farbstoffen beseitigt.

Anwendung der natürlichen Farbstoffe.

Die natürlichen Farbstoffe entstammen theils dem Pflanzenreich, theils dem Thierreich. Früher die allein verwendeten Farbstoffe, werden sie gegenwärtig mehr und mehr von den künstlichen Farbstoffen verdrängt, indem sie entweder, wie bereits oben bemerkt, durch genau dieselben in den Farbenfabriken hergestellte, der Natur nachgeahmte Farbstoffe oder durch künstliche Farbstoffe, die zwar von ihnen verschieden, deren Anwendung aber irgend welche Vortheile bietet, ersetzt werden. Die künstlichen Farbstoffe haben vor den natürlichen den Vortheil voraus, dass sie leichter in derselben Stärke, mit denselben Eigenschaften regelmässig geliefert werden können, als die oft grossen Schwankungen in Bezug auf Gehalt u. s. w. unterworfenen natürlichen Farbstoffe, was theilweise auf primitive Gewinnung, theilweise auch auf wechselnde Eigenschaften des in den Farbpflanzen enthaltenen färbenden Prinzips zurückzuführen ist. (E. Grandmougin, Färber-

Zeitung 1893/94, S. 249.) Für einige natürliche Farbstoffe jedoch, wie Blauholz, Wau, Kreuzbeeren, Cochenille u. s. w. hat man unter den künstlichen Farbstoffen bisher keinen Ersatz gefunden. In erster Linie ist das Blauholz für die Schwarzfärberei noch unentbehrlich, obwohl man versucht hat, es durch künstliche Farbstoffe zu ersetzen. Vielleicht aber gelingt es, auch dieses später synthetisch darzustellen, sobald die Konstitution des Hämateïns, des färbenden Prinzips des Blauholzes bekannt ist; ob dasselbe aber dann mit dem natürlichen in Konkurrenz treten kann, ist ungewiss. Die Preisfrage ist hiebei ausschlaggebend. Es kommt nicht nur darauf an, einen natürlichen durch einen auf künstlichem Wege dargestellten zu ersetzen, sondern dieser muss auch billiger, wenigstens nicht theurer sein, als das natürliche Produkt. Sonst wäre ja die Frage des synthetischen Indigo schon lange gelöst. Es sind zur Zeit ca. 25 Darstellungsweisen des Indigo bekannt, aber keine ist billig genug, um ein marktfähiges Produkt zu liefern. (Inzwischen ist es der Badischen Anilin- und Sodafabrik thatsächlich gelungen, ein konkurrenzfähiges Produkt auf den Markt zu bringen.) Die Bestrebungen der Farbenfabriken sind daher darauf gerichtet, Farbstoffe zu finden, die, wenn auch von den natürlichen verschieden, dieselben dennoch ersetzen können, was auch schon theilweise geschehen ist, so die Cochenille durch die Azofarbstoffe, in der Färberei und Druckerei der Wolle, das Blauholz ebenfalls durch schwarze Azofarbstoffe, Wau, Kreuzbeeren durch das Alizaringelb GG, Indigo durch Indoïnblau etc. etc.

Da die Konstitution der natürlichen Farbstoffe bis jetzt noch mehr oder weniger unbekannt ist, ist im Nachfolgenden eine Eintheilung nach der Nuance gewählt worden, während die später abzuhandelnden künstlichen Farbstoffe auf mehr wissenschaftlicher Grundlage eingetheilt werden konnten.

Blaue Farbstoffe.

Indigo.

Indigblau wird durch Reduktionsmittel in Indigweiss übergeführt, das als solches in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist. Eine derartige Lösung nennt man eine Indigoküpe. Wird irgend eine Faser in die Lösung von Indigweiss eingetaucht, so lagert sich Indigweiss auf und in der Faser ab und wird, wenn dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt, sofort wieder zu Indigblau zurück oxydirt, das nun unlöslich fest auf der Faser haftet. Das Indigweiss geht hiebei durch Grün in Blau über, weswegen man den ganzen Vorgang auch Vergrünen der Faser nennt.

Unter den Indigoküpen unterscheidet man kalte Küpen und warme oder Gährungsküpen; die ersteren finden für Baumwolle und Seide, die letzteren meistens für Wolle Verwendung.

Bevor der Indigo zum Ansetzen der Küpen verbraucht werden kann, muss er sehr fein gemahlen werden. Es geschieht dies auf den Indigoreibmaschinen, von denen hier nur die der Zittauer Maschinenfabrik und Eisengiesserei beschrieben werden soll. Die Maschine, Fig. 18, besteht aus einem gusseisernen Gestell mit drehbarer gusseiserner Schale, in der mehrere schwere eiserne Kugeln liegen. Die Schale wird durch

Riemen und zwei konische Räder gedreht, wobei der Indigo wie mit der Hand im Mörser auf das Feinste durch die laufenden Kugeln zerrieben wird. Um den an den Wänden der Schale festsitzenden Indigo selbstthätig abzulösen, klopfen zwei Hämmer, getrieben durch ein Sperrzeug, gegen die rotirende Schale. Die Maschine kann ferner durch einen Deckel geschlossen und durch Umkippen entleert werden.

Für die Indigoküpe kann das Mahlen unter Zusatz von Wasser bewirkt werden, der zur Herstellung des Indigokarmins bestimmte Indigo muss jedoch trocken gemahlen werden.

In der Baumwollfärberei findet der Indigo, wie oben bemerkt, nur zur Herstellung der sogen. kalten Küpen Anwendung, da die Baumwolle mit Indigo in der Kälte gefärbt werden muss. Die Reduktion des Indigblaus zu Indigweiss kann durch Eisenvitriol und Kalk, durch Zinkstaub und Aetznatron oder Kalk, durch hydroschwefligsaures Natron und Aetznatron oder Kalk bewirkt werden. Je nach dem zur Reduktion verwendeten Mittel theilt man die kalten Küpen in Vitriolküpen, Zinkstaubküpen und Sulfitküpen ein.

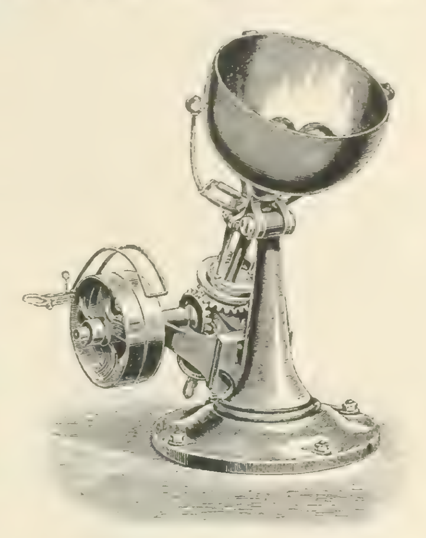


Fig. 18. Indigoreibmaschine.

I. Die Vitriolküpe. Die Küpe wird aus Indigo, Eisenvitriol und Kalk hergestellt. Gewöhnlich verwendet man auf 1 Thl. Indigo 3 Thle. schwefelsaures Eisenoxydul und 3 Thle. gebrannten Kalk, und falls Garne gefärbt werden sollen, 200 bis 250 Thle. Wasser, falls Gewebe, für die konzentrirtere Küpen genommen werden, nur 100 bis 150 Thle. Wasser. Die Mischung dieser Substanzen findet in Kufen von Holz oder Cement statt, die ungefähr 2 m tief, 2 m lang und 1 m breit sind.

Das schwefelsaure Eisenoxydul wird in seiner Lösung durch Kalkmilch in Eisenoxydhydrat zersetzt, das den Indigo zu Indigweiss reduzirt, wobei es selbst in Eisenoxydhydrat übergeht, während sich das Indigweiss in einem Ueberschuss von Kalk löst.

$$\underset{\text{Eisenvitriol}}{FeSO_4} + \underset{\text{Kalk}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Calciumsulfat}}{CaSO_4} + \underset{\text{Eisenoxydulhydrat}}{Fe(OH)_2}$$

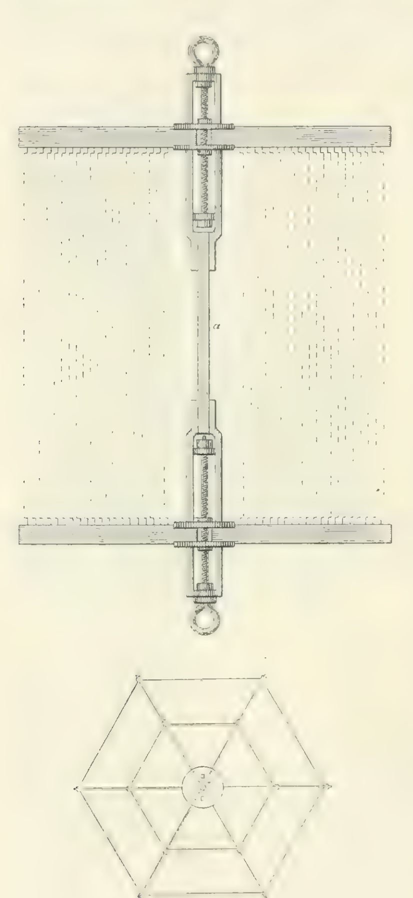
$$2\,Fe(OH)_2 + 2\,H_2O = \underset{\text{Eisenoxydhydrat}}{Fe_2(OH)_6} + H_2$$

$$\underset{\text{Indigotin}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + H_2 = \underset{\text{Indigweiss}}{C_{16}H_{12}N_2O_2}.$$

Der Eisenvitriol muss rein sein, namentlich darf er keinen Kupfervitriol, der oxydirend und daher der Reduktion entgegenwirken würde, enthalten. Das Ansetzen der Küpe geschieht meist so, dass man den

fein gemahlenen Indigo mit der Kalkmilch mischt und die Eisenvitriollösung portionsweise unter Umrühren hinzusetzt; in diesem Falle findet das reduzirende Eisenoxydulhydrat immer einen Ueberschuss von Indigo vor, und das entstehende Indigweiss löst sich im Ueberschusse des Kalks auf.

Die Vitriolküpe ist gut, wenn sie eine dunkelgoldgelbe Farbe und an der Oberfläche einen kupferblau schillernden hautartigen Schaum (Blume) zeigt. Bei einer grünlichen Färbung der Flüssigkeit ist dagegen der Indigo noch nicht vollständig reduzirt und bei weiterem Zusatz von Eisenvitriol ist bei dunkelbrauner Färbung zu viel Eisenvitriol vorhanden und es fehlt an Kalk; dem ersteren Uebelstande hilft man durch einen Zusatz von Eisenvitriol, dem letzteren durch einen Zusatz von Kalk ab (Nachschärfen der Küpe).


Fig. 19. Küpensenker.

Wenn die Küpe sich geklärt hat, ist sie zum Färben fertig. Nach dem Gebrauche ist sie mit neuen Zusätzen des Gemisches von Indigo, Eisenvitriol und Kalk zu versehen und umzurühren.

Es ist nothwendig, um echte und gleichmässige Färbungen zu erhalten, eine Reihe von Küpen aufzustellen, deren Farbstoffgehalt verschieden ist, und die Waare zuerst in die schwächsten Küpen zu geben und dann in nach und nach immer stärker werdenden Küpen fertig zu färben.

Die Baumwolle wird vor dem Färben mit oder ohne Zusatz von Soda abgekocht.

Baumwollgarn wird gut genetzt in die Küpe gebracht, von deren Oberfläche man vorher die kupferblau schillernde Blume mit einer Schaumkelle abgeschöpft hat, um zu verhüten, dass diese sich auf der Baumwolle ungleichmässig festsetzt. Nach einiger Zeit werden die Garnsträhne herausgenommen, ausgerungen und zur vollständigen Oxydation, d. h. zur Erzeugung des Blau an die Luft gehängt. Falls die Tiefe des Blau den gestellten Anforderungen noch nicht genügen sollte, wiederholt man das Küpen, bis der gewünschte Farbenton erreicht ist.

Nach dem Färben und Vergrünen wird die Faser durch Spülen mit verdünnter Schwefelsäure von kohlensaurem Kalk befreit, wodurch gleichzeitig die Farbe belebt wird, in reinem Wasser gespült, ausgerungen und getrocknet; oft unterlässt man auch das Ausspülen.

Baumwollzeug wird mit den Rändern derart auf einen oben

und unten mit feinen Häkchen besetzten Rahmen (Fig. 19, Küpensenker oder Sternrahmen von C. G. Haubold jr. in Chemnitz) befestigt und von innen nach aussen spiralförmig um die Stange *a* gewunden, so dass die Flüssigkeit zwischen die einzelnen Windungen eindringen kann. Nach einiger Zeit wird der Rahmen mit dem Gewebe aus der Küpe herausgenommen und über der letzteren aufgehängt. Die Flüssigkeit läuft ab und die Luft kommt mit dem aufgenommenen Indigweiss in Berührung, dieses zu Indigblau oxydirend und auf der Faser niederschlagend.

Fig. 20 zeigt eine Färbemaschine von Hauboldt jr. in Chemnitz, zur Bewältigung grösserer Mengen von Zeug. Dieselbe besteht aus

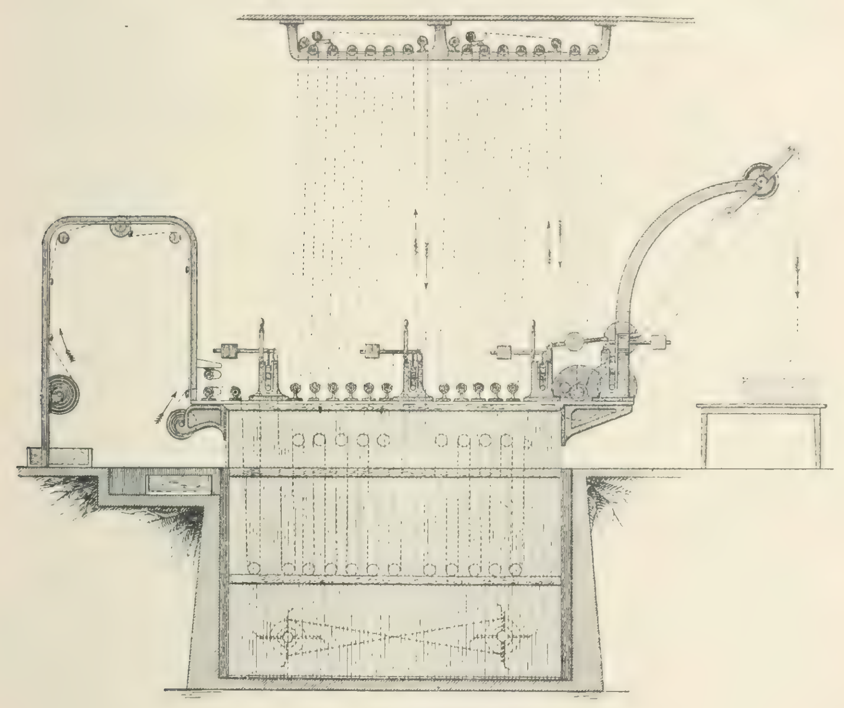


Fig. 20. Indigofärbemaschine.

einem eisernen Reservoir, in dem unweit des Bodens zwei Röhren ausgebreitet sind. In diesem Reservoir ist ferner ein Gestell befestigt, auf dem 21 messingene Walzen genau parallel gelagert sind. Auf dem Reservoir befindet sich ein gehobelter, gusseiserner Rahmen, auf dem weitere 14 Leitwalzen, drei Pressstücke mit je zwei Quetschwalzen, ein Paar hölzerne Abziehwalzen nebst Lege- und Aufrollvorrichtung angebracht sind. Eine zweite Reihe von 17 Leitwalzen ist unter der Decke des Färbereiraumes in einem gusseisernen Gestell gelagert. Der Einlass ist ein doppelter, d. h. man kann, wenn einseitig gefärbt werden soll, zwei Stücke auf einmal auf einander eingelegt einlassen, wodurch eine doppelte Leistung der Maschine erzielt wird. Bei vielen Waaren ist es erwünscht, dass die eine Seite etwas heller gefärbt ist, es wird dieses durch den doppelten Einlass erreicht und findet dabei nicht nur eine ganz be-

deutende Ersparniss an Indigo, sondern auch an Zeit und Arbeit statt. Gebleichte Waare wird am vortheilhaftesten in gut aufgerolltem, noch nassem Zustande auf die Abwickelstellleisten vor die Maschine gelegt, passirt zunächst die Breithalterwalze, zwei Leitwalzen und das erste Quetschwalzenpaar, worauf sie wieder direkt in die Küpe geht, hier die nächsten 11 Leitwalzen passirt und darauf durch das zweite Quetschwalzenpaar über die Oxydationsleitwalzen geleitet wird, woselbst das von der Faser aufgesaugte Indigweiss oxydirt wird. Hierauf passirt sie die Breithalterwalze und eine Leitwalze, geht wieder direkt in die Küpe über die nächsten neun Leitwalzen und nochmals durch ein Quetschwalzenpaar, woselbst sie ausgedrückt von neuem über die Oxydationswalzen, Leit- und Breithalterwalze nach dem Abzugswalzenpaar geht und abgelegt wird.

Die Küpe kann so stark gehalten werden, dass die Waare mit einem Male durchgehend dunkel genug ist; jedoch zieht man es meistens vor, die Waare zur Erhöhung der Echtheit der Färbung zweimal durch die Maschine gehen zu lassen. Es können so täglich 7000 m und bei doppeltem Einlauf das Doppelte gefärbt werden.

Nach dem Färben in der Küpe werden die Stoffe mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zur Entfernung des durch die Kohlensäure der Luft gebildeten Calciumkarbonats gewaschen, in reinem Wasser gespült und getrocknet.

Zinkstaubküpe. Zur Herstellung dieser Küpe werden 10 Thle. fein gemahlener Indigo, 5 bis 10 Thle. Zinkstaub und 5 bis 10 Thle. Kalk in 1000 Thln. Wasser gegeben und innerhalb der nächsten 24 Stunden durchgerührt (Benedikt).

Zinkstaub zersetzt bei Gegenwart von Kalk das Wasser: $Zn + H_2O = ZnO + H_2$. Der Wasserstoff reduzirt das Indigblau zu Indigweiss, letzteres löst sich im Ueberschuss von Kalk auf. Eine Gasentwickelung tritt nur dann auf, wenn sämmtlicher Indigo reduziert und Zinkstaub im Ueberschuss vorhanden ist, was man jedoch durch genaue Berechnung der zur Reduktion nöthigen Menge Zinkstaub vermeiden kann. Anderenfalls wird die Küpe in Folge der Gasentwickelung schaumig und schlammig und ein erneuter Zusatz von Indigo und kräftiges Umrühren ist erforderlich. Die Küpe ist dann klar und zum Blauen fertig.

Sulfitküpe (Hyposulfitküpe, in der Praxis Hydrosulfitküpe). Zur Reduktion des Indigos wird in diesem Falle Natriumhyposulfit benutzt, das man durch Behandlung einer konzentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit, spez. Gew. 1,275, mit Zinkdrehspänen unter Luftabschluss erhält:

$$3\,HNaSO_3 + Zn = \underset{\text{Zinknatriumsulfit}}{(NaSO_3)_2Zn} + \underset{\text{Natrium-hyposulfit}}{HNaSO_2} + H_2O.$$

Das Zinknatriumsulfit scheidet sich ab, und die klare Lösung des Natriumhyposulfit wird entweder sofort zum Ansetzen der Küpe verwendet oder falls sie aufbewahrt werden soll, zur Erhöhung der Haltbarkeit mit Kalkmilch neutralisirt.

Das Natriumhyposulfit dient nun zur Herstellung eines Vorrathes von konzentrirter reduzirter Indigolösung, mit dem man später beim Ansetzen der einzelnen Küpen diese auf die gewünschte Stärke bringt. Die konzentrirte Indigweisslösung wird erhalten durch Erwärmung einer Mischung von 1 kg Indigo und 1,3 kg Kalkmilch (200 g

Kalk im Liter Wasser), an deren Stelle auch Natronlauge treten kann, mit der aus 8 bis 10 l saurem Natriumsulfit resultirenden Lösung von Natriumhyposulfit. Die Reduktion des Indigos nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{Natrium-hyposulfit}}{HNaSO_2} + NaOH = \underset{\text{Indigweiss}}{C_{16}H_{12}N_2O_2} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3}$$

tritt sofort ein und man erhält eine ziemlich klare, grünlichbraune Lösung, die längere Zeit aufbewahrt werden kann. Aus ihr stellt man durch Verdünnung mit Wasser eine Küpe von geforderter Färbekraft her.

In der Wollfärberei finden hauptsächlich die warmen oder Gährungsküpen Verwendung, und zwar unterscheidet man Waidküpe, Pottascheküpe, Sodaküpe, Urinküpe. Auch die soeben beschriebene Sulfitküpe (und die Zinkstaubküpe) dient auf 40° erwärmt ebenfalls zum Färben der Wolle.

Bei allen diesen Küpen wird mit Ausnahme der Sulfitküpe der zur Reduktion nöthige Wasserstoff durch Gährung organischer, fäulnissfähiger Körper bei einer Temperatur von 35 bis 40° erzeugt. Die Behälter, in denen das Färben vor sich geht, sind von Holz, Gusseisen, Kupfer oder Cement, für lose Wolle rund, für Stückwaare viereckig, ungefähr 2 m tief und breit. Das Erwärmen geschieht über freiem Feuer oder besser durch Dampf am oberen Theile der Kufen, damit der am Boden sich absetzende Schlamm nicht aufgerührt wird, und die Flüssigkeit während des Färbens trübt. Um weiter eine Berührung der eingetauchten Waare mit dem Bodensatz zu vermeiden, befindet sich über den Kufen ein Netz, das mit den zu färbenden Faserstoffen angefüllt und soweit in die Flüssigkeit hinabgelassen werden kann, als ein Aufrühren des Bodensatzes nicht zu befürchten ist.

Waidküpe. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile zum Ansetzen dieser Küpe werden sehr verschieden angegeben.

Nach Hummel (Färberei der Gespinnstfasern S. 221) braucht man 15 kg Indigo, 300 kg Waid, 10 kg Kleie, 2 bis 15 kg Krapp, 12 kg trocknen, gelöschten Kalk. Die Kufe wird zunächst theilweise mit Wasser angefüllt, der zerstossene Waid zugegeben, umgerührt und auf 50 bis 60° erwärmt. Diese Temperatur wird 24 bis 30 Stunden beibehalten und das Umrühren in Zwischenräumen während der zwei ersten Stunden wiederholt. Der gut gemahlene Indigo, die Kleie, der Krapp und etwa die Hälfte des Kalkes werden jetzt zugesetzt, nochmals umgerührt, dann die Kufe mit einer Decke bedeckt und das Ganze 12 bis 24 Stunden stehen gelassen. In Zwischenräumen von je 3 Stunden wird bei 45 bis 50° der noch übrige Kalk nach und nach hinzugesetzt und jedesmal kräftig umgerührt.

Es hat dann die Gährung begonnen, deren normaler Verlauf sich durch einen angenehmen süsslichen Geruch der Küpe kennzeichnet. Die Farbe der letzteren geht in Goldgelb über, und die Oberfläche wird von einem bläulich schillernden Häutchen, der Blume, bedeckt. Ist die Gährung zu schwach, so wird sie durch weiteren Zusatz von Kleie gefördert, ist sie zu stark, durch Zusatz von Kalk gemässigt.

Durch den Gährungsprozess wird die Kleie und der Waid zersetzt, es entwickelt sich Kohlensäure und Wasserstoff; letzterer reduzirt und löst den Indigo.

Mit der Waidküpe lassen sich in der Wollfärberei volle glänzende und haltbare Farben auffärben. Nach dem Gebrauche wird sie mit neuen Mengen von Indigo, Kleie und Kalk versetzt, gut umgerührt und über Nacht stehen gelassen.

Pottascheküpe. 2 bis 5 kg Krapp und 2 bis 5 kg Kleie, 4 Stunden in Wasser gekocht, werden mit 10 bis 15 kg Pottasche und wenn auf 40° abgekühlt mit 10 kg Indigo versetzt (Hummel).

Die Gährung und Reduktion verläuft ähnlich wie bei der Waidküpe. Die Pottascheküpe färbt am schnellsten, sie findet hauptsächlich für dunkle Waaren Verwendung.

Soda- oder deutsche Küpe. 80 kg Kleie werden 4 Stunden in Wasser gekocht, auf 40° abgekühlt, 10 kg Indigo, 20 kg Krystallsoda und 5 kg gelöschter Kalk zugegeben, und 3 Tage der Gährung überlassen. Nach dieser Zeit ist die Küpe zum Färben fertig; sie färbt reiner und lebhafter als die Waidküpe, und ihre Behandlung ist einfacher.

Die Harnküpe, eine Lösung von 1 kg Indigo und 1 kg Krapp in 500 l gefaultem Harn und 4 kg Kochsalz, wird nur selten gebraucht. Die Reduktion wird durch die Gährung der organischen Bestandtheile des Harns bewirkt und das Indigweiss löst sich in dem durch Zersetzung des Harnstoffs entstehenden Ammoniumkarbonat.

In der Seidenfärberei dient der Indigo zum Blaufärben in Küpenform selten, häufiger in der Form seiner Disulfosäure: Indigkarmin.

Indigkarmin. Indigoextrakt, $C_{16}H_8N_2O_2(HSO_3)_2$, erhalten durch Einwirkung von konzentrirter Schwefelsäure auf Indigo, färbt die thierischen Fasern direkt sehr lebhaft, wenn auch mit hellerem Tone als Indigo und nicht so lichtecht; zur Baumwollfaser hat dieser Farbstoff keine Affinität.

Wolle wird mit Indigkarmin in saurem, freie Schwefelsäure enthaltenden Bade gefärbt. Sächsischblaufärberei. Man legt die zu färbende Waare in das Färbebad bei 40°, erhitzt allmälig bis zum Siedepunkt und behält diese Temperatur eine halbe Stunde lang bei. Bei niederer Temperatur fällt die Färbung ungleichmässig aus. Eine gleichmässige Färbung erzielt man auch ausser durch Kochen durch einen Zusatz von 10 bis 20% Glaubersalz.

Seide wird ebenfalls in mit Schwefelsäure angesäuertem Bade gefärbt; nur lässt man die Temperatur des Färbebades nicht über 50° steigen. Oder man beizt die Seide zunächst in einer Alaunlösung (25% vom Seidengewicht) und färbt sie dann in einer Indigkarminlösung, der man 10% Alaun zugesetzt hat. Einer so behandelten Seide können durch Cochenille-, Gelbholz-, Blauholzabkochung verschiedene Nuance ertheilt werden (Abtönen). Mit Weinsäure oder Essigsäure wird die Seide nach dem Färben geschönt.

Blauholz. Campecheholz (Hämatoxylon campechianum). Der wichtigste Bestandtheil ist Hämatoxylin, dieser wird durch die Luft in den eigentlichen Farbstoff Hämateïn übergeführt. Blauholz wird zum Färben von baumwollenen, wollenen und seidenen Stoffen mit blauen, schwarzen, braunen, grauen Farben und Mischfarben verwendet.

Die Oxydation des Hämatoxylins zu Hämateïn nennt man Reifen oder Fermentiren des Blauholzes. Das in Gestalt von Blöcken in den

Handel kommende Holz wird zerkleinert oder geraspelt. Zu diesem Zwecke kann man sich der in Fig. 21 abgebildeten Maschine bedienen (Farbholzraspel von C. G. Haubold jr.). Die Kreisrunde, durch Riemenscheibe in Umdrehung versetzte Messerscheibe, trägt auf ihrem Umfange 20 schräg gestellte, gegen einander versetzte Schneidklingen (in der Figur sind nur die auf der vorderen Seite angeordneten Klingen sichtbar), welche ausgewechselt und — je nachdem gröbere oder feinere Spähne geraspelt werden sollen — verstellt werden können. Das zu verkleinernde Holz wird auf den in der Figur rechts gezeichneten Zuführtisch gelegt.

Das zerkleinerte Holz wird mit Wasser benetzt in grösseren Haufen liegen gelassen und von Zeit zu Zeit umgeschaufelt. Hierdurch wird das Hämatoxylin zu Hämateïn oxydirt und das fermentirte, anfangs gelbbraune Holz nimmt eine tief rothbraune Farbe an. Aus dem fermentirten Holze wird durch Auskochen mit Wasser der Farbstoff gewonnen.



Fig. 21. Farbholzraspel.

Die Blauholzextrakte des Handels werden gewöhnlich aus nicht fermentirtem Holze gewonnen, sie enthalten demnach auch hauptsächlich Hämatoxylin.

(Ob Hämatoxylin oder Hämateïn enthaltende Farbstofflösungen des Blauholzes anzuwenden sind, richtet sich nach der zu verwendenden Beize. Das Hämateïn geht durch Oxydation in Produkte über, die geringe Färbkraft zeigen; beim Färben mit Hämateïn sollten also nicht oxydirend wirkende Beizen angewandt werden, wie Chromoxyd [nicht Chromsäure oder chromsaure Salze]. Beim Färben mit Hämatoxylin dagegen sind oxydirend wirkende Beizen anzuwenden, die das Hämatoxylin in den Farbstoff Hämateïn überführen.)

Für Baumwolle wird Blauholz nur selten zum Blaufärben benutzt; meistens dient es zur Herstellung schwarzer und grauer Farben.

Blauholzschwarz wird dadurch erzeugt, dass man die Baumwolle mit holzessigsaurem oder salpetersaurem Eisen beizt, durch Behandlung mit Natriumkarbonat oder Kalkmilch Eisenoxydhydrat fixirt, im Blauholzbade ausfärbt und mit einer Seifenlösung wäscht. Das Eisen kann auch als gerbsaures Eisenoxyd auf der Faser fixirt werden. Zu diesem Zwecke behandelt man die Baumwolle zuerst in einem kalten Gerbstoffbade (Sumach, Galläpfel etc.) und hierauf mit einer Lösung von holzessigsaurem oder salpetersaurem Eisen. Meistens lässt man diesen Bädern eine Behandlung mit Kalkmilch folgen. Bei Anwendung des Catechu als Gerbstoff legt man die Baumwolle in das kochende Catechubad und lässt darin erkalten.

Das Ausfärben im Blauholzbade geschieht in der Weise, dass die

Baumwolle in das kalte Bad eingelegt und darin allmälig zum Sieden erhitzt wird. Durch passenden Zusatz von Gelbholzextrakt oder Quercitronextrakt erhält das Schwarz mehr Tiefe; Kupfersulfat in geringen Mengen der Farbstofflösung zugesetzt, erzeugt unter Bildung einer Hämateïnkupferverbindung ein bläuliches Schwarz. Das durch den Beizprozess auf der Faser fixirte Eisen bildet mit dem Hämateïn des Blauholzes das schwarzgefärbte Hämateïneisenoxyd.

Nach dem Färben wird die Baumwolle durch eine Lösung von Kaliumbichromat bei 60° gezogen, wobei auch der überschüssige mit der Beize nicht verbundene Farbstoff als Hämateïnchromoxyd auf der Faser niedergeschlagen wird. Die Farbe gewinnt dadurch an Intensität und Echtheit.

Sogen. Chromschwarz wird auf Baumwolle erzeugt, wenn man diese in eine Mischung von 1,5 kg Kaliumbichromat, gelöst in wenig Wasser, 500 l Blauholzabkochung von 2° Bé. und 3,5 kg Salzsäure von 21° Bé. bringt und allmälig zum Sieden erhitzt. Die Baumwolle nimmt zunächst eine tief indigblaue Farbe an, die nach dem Auswaschen mit kalkhaltigem Wasser in ein Blauschwarz übergeht.

Ein Blauholzgrau erzielt man auf Baumwolle durch Behandlung der Stoffe in einem schwachen Blauholzbade bei 45° und mit einer schwachen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Kaliumbichromat. Durch grössere Mengen dieser Materialien und durch Zusatz von Gerbstoffen, Gelbholz oder Rothholz kann die Nuance beliebig abgeändert werden.

In der Wollfärberei dient Blauholz hauptsächlich zum Schwarzfärben in Verbindung mit Kaliumbichromat (Chromschwarz) oder Eisenvitriol und Kupfervitriol (Vitriolschwarz, Direktschwarz) oder Küpenblau (Schwarz auf küpenblauem Grunde). Das dauerhafteste Schwarz ist das Chromschwarz.

Chromschwarz wird erzeugt durch Beizen der Wolle mit 3% Kaliumbichromat und 1% Schwefelsäure von 66° Bé. und Ausfärben in einem kochenden Bade mit 35 bis 40% Blauholz. Die Farbe ist blauschwarz. Durch passende Zusätze zum Färbebade (und eventuell Beizbade) kann man die Nuance nach Belieben modifiziren. 2% Zinnsalz dem Färbebade zugegeben, liefern ein Violettschwarz; 5% Gelbholz ein Kohlschwarz; 10% Gelbholz ein Grünschwarz.

Das Chromschwarz ist gegen Waschen mit Seife und gegen das Walken sehr widerstandsfähig; unter dem Einflusse des Lichtes wird es jedoch leicht grünlich, wenn man die Entstehung dieses Uebelstandes nicht durch einen Zusatz von Alizarin zum Färbebade verhindert.

Vitriolschwarz kann man nach zwei verschiedenen Verfahren erzeugen: entweder wird die Wolle zuerst mit Eisenvitriol und Kupfervitriol gebeizt und hierauf im Blauholzbad ausgefärbt, oder man kocht die Wolle zuerst mit Blauholz und behandelt später mit Eisenvitriol und Kupfervitriol. Im ersteren Falle setzt man der Beize noch Alaun und Weinstein, für reines Schwarz mitunter auch Gelbholz hinzu.

Die Vorschriften für die Mengenverhältnisse dieser Materialien sind sehr verschieden. Nach Hummel beizt man (I. Verfahren) die Wolle mit 4 bis 6% Eisenvitriol, 2% Kupfersulfat, 2% Alaun, 8 bis 12% rohem Weinstein, lässt sie einige Zeit an der Luft liegen und färbt mit 40 bis 50% Blauholz.

Oder (II. Verfahren) man kocht die Wolle mit 40 bis 50% Blauholz und 5 bis 10% Gelbholz, nimmt sie aus dem Bade, lässt letzteres erkalten, setzt 4 bis 6% Kupfersulfat hinzu, legt die Wolle wieder ein und erhitzt allmälig bis zum Sieden.

Der Weinsteinzusatz erhöht die Schönheit der Farbe, ohne ihn würde sie rostfarben und matt sein. Der Alaunzusatz erzeugt tiefe Farbentöne. Kupfersulfat erhöht die Lichtechtheit und oxydirt das Hämatoxylin zu Hämateïn.

Der gelbe Farbstoff des Gelbholzes dient zur Ausgleichung der bläulich violetten Nuance, die ohne diesen Zusatz auf Wolle entstehen würde.

Direktschwarz wird durch einfaches Ausfärben der Wolle in einer Lösung des durch Mischen von Blauholz-, Eisenvitriol- und Kupfervitriollösungen entstandenen schwarzen Niederschlages, „Kaiserschwarz", in Wasser erhalten, dem soviel Oxalsäure zugesetzt wird, als zur Lösung des Präparates nöthig ist.

Da ein Ueberschuss von Oxalsäure schädlich wirkt, muss die bei dem Verbrauch des Präparates während des Färbens allmälig freiwerdende Säure durch Soda neutralisirt werden.

Schwarz auf küpenblauem Grunde kann auf der in der Indigoküpe angeblauten Wolle durch Ueberfärben mit Chromschwarz oder Vitriolschwarz erzeugt werden. Im ersteren Falle ist die Anwendung der Schwefelsäure, durch die das Indigblau zerstört werden würde, zu vermeiden.

Auch zum Blaufärben der Wolle bedient man sich des Blauholzes, um auch ohne Indigo ein Blau mit Indigoton zu erzeugen. Ein solches

Blauholzblau oder Falschblau erhält man, wenn Wolle mit 4% Alaun und 4% Weinstein gebeizt und mit 30% Blauholz unter Zusatz von Kreide oder essigsaurem Kalk gefärbt werden. Werden Alaun und Weinstein in grösseren Mengen zugesetzt, so bewirken sie mehr und mehr einen Uebergang der Farbe nach Roth.

In der Seidenfärberei wird das Blauholz in grossen Mengen zum Schwarzfärben verbraucht. Hand in Hand mit dem Färbeprozess geht das Beschweren der Seide.

Schwarz auf Rohseide. Die nur genetzte Seide wird ein- oder mehrere Male mit salpetersaurem Eisen gebeizt und mit Blauholz und Gelbholz bei niederer Temperatur gefärbt. (Rohseide wird selten gefärbt.)

Schwarz auf Soupleseide. Man bringt die Seide zuerst in ein lauwarmes Bad mit 10% Marseillerseife (vom Gewicht der Seide) und dann in ein 35° warmes Bad von 1 Thl. Salpetersäure und 4 Thln. Salzsäure. Hierauf spült man die Seide, beizt sie mit salpetersaurem Eisen von 28° Bé. und behandelt sie mit einer heissen Sodalösung. Je nach der geforderten Beschwerung werden die Operationen im Beizbade und Sodabade bis 4mal wiederholt. Dann folgt ein Bad von 100% Dividivi, Galläpfeln oder einer anderen gerbsäurehaltigen Substanz, weiter ein Bad mit 20% Ferrocyankalium und Salzsäure, ein Bad mit 75% holzessigsaurem Eisen und zuletzt ein Bad mit 100% Blauholzabkochung und Soda. Endlich wird mit Essigsäure und darauf mit Olivenöl avivirt. Durch diese Operationen kann eine Beschwerung von 150 bis 160% erzielt werden.

Schwarz auf abgekochter Seide. Zur Herstellung des sogen. Lyonerschwarz beizt man Seide in einer kalten 29° Bé. starken Lösung von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, spült, passirt ein 85° warmes Seifenbad und färbt dann mit 15 bis 20% Ferrocyankali und dem gleichen Gewicht Salzsäure von 19° Bé. blau. Hierauf beizt man wieder in dem Eisenbade, spült und färbt in einem Bade von 50 bis 100% Catechu bei 60 bis 80° schwarz. Die so gefärbte Seide wird nun noch einmal und zwar mit Alaun kalt gebeizt, gespült, mit einer Abkochung von 20% Blauholz und eventuell auch etwas Gelbholz unter Zusatz von Seife gefärbt und mit Olivenöl avivirt. Mit diesem Schwarz wird Seide um 10% beschwert.

Rothe Farbstoffe.

Rothholz (Fernambukholz, Brasilienholz, Japanholz). Mit ihren Farbstoffen, erhalten durch Abkochung des Holzes, färbt man auf Baumwolle und Wolle rothe und auch braune Töne. In der Seidenfärberei wird es nicht benutzt. Die durch Rothholz erzeugten Farben sind gegen Licht, Luft und Waschen mit Seifen unecht. Rothholz und die übrigen Varietäten dienen daher hauptsächlich zum Nuanciren der mit anderen Farbstoffen erhaltenen Farben.

Baumwolle beizt man mit Gerbstoff und hierauf mit einer Lösung von basischem Aluminiumsulfat, wäscht und färbt in einer Abkochung des Rothholzes aus. Die resultirende Farbe ist bläulichroth. Mit Zinnbeizen an Stelle des Aluminiumsulfats entstehen orangefarbige, mit Eisenbeizen violettgraue, mit einer Mischung von Eisen- und Aluminiumbeizen dunkle, purpurrothe Töne.

Wolle wird mit oder ohne Zusatz von anderen Farbhölzern durch Rothholz braun gefärbt. Man beizt die Stoffe mit Kaliumbichromat, wäscht und färbt mit Rothholz, eventuell mit Zusatz von Gelbholz oder Flavin und Blauholz aus.

Ein Bläulichroth auf Wolle erhält man durch Beizen mit 6% Aluminiumsulfat und 5% Weinstein, und Ausfärben mit 40 bis 60% Rothholz bei 80 bis 100°. Karmoisin erhält man durch Zusatz von Ammoniak gegen Ende des Kochens.

Sandelholz, einige andere Holzarten wie Camwood oder Gabonholz, Barwood und Caliaturholz werden weniger in der Baumwollfärberei, da sie hier nicht lichtecht sind, sondern hauptsächlich in der Wollfärberei zusammen mit anderen Farbhölzern zur Erzeugung von Roth, Braun und anderen Mischfarben verbraucht. Zum Färben der Seide finden sie keine Verwendung.

Baumwolle beizt man mit zinnsaurem Natron, passirt ein mit Schwefelsäure angesäuertes Bad und färbt mit dem Farbholz, z. B. dem doppelten Gewicht der Baumwolle Camwood, indem man die Flotte nach Zusatz von wenig Soda allmälig zum Sieden erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhält. Das Roth ist dem Türkischroth ähnlich.

Wolle wird vortheilhaft zuerst in dem Farbholzbade gekocht und erst dann mit der Beize behandelt (abdunkeln). Roth erhält man durch

Kochen der Wolle mit 40 bis 80 % Farbholz und Entwickeln der Farbe in einem kochenden Bade von 2 % Kaliumbichromat oder 10 % Alaun.

Bordeauxbraun entsteht durch Abkochen der Wolle mit 60 % Sandelholz und Entwickeln mit 8 % Kupfervitriol.

Krapp, Färberröthe, ist in Folge der künstlichen Herstellung des Alizarins im Verbrauch stark zurückgegangen, in der Türkischrothfärberei der Baumwolle sogar gänzlich durch das Kunstprodukt verdrängt worden. Immerhin aber behält der Krapp in der

Wollfärberei einige Wichtigkeit. Ein braunstichiges Roth erhält man durch Beizen mit 3 % Kaliumbichromat und Färben mit 60 bis 80 % Krapp unter allmähligem Erwärmen zum Sieden. Ein gelbliches Roth durch Beizen mit 6 bis 8 % Alaun und 5 bis 7 % Weinstein und Ausfärben in einem Bade von 60 bis 80 % Krapp bei 40° unter allmäliger Steigerung der Temperatur zum Sieden. Gegen Schluss des Kochens setzt man zu der Flotte eine geringe Menge Zinnchlorür, um die Farbe lebhafter zu machen. Die mit Krapp erzeugten Farben sind ausserordentlich widerstandsfähig gegen Licht, Luft, Feuchtigkeit, Säuren und Alkalien. Die rothen Militärhosentuche in Frankreich werden noch jetzt ausschliesslich mit Krapp gefärbt, allerdings wohl hauptsächlich nur aus nationalökonomischen Gründen.

In der Seidenfärberei wird der Krapp nur noch selten benutzt. Roth kann man durch Beizen mit einer konz. Alaunlösung und Ausfärben in einem Bade mit 50 % Krapp erhalten.

Orseille dient fast ausschliesslich zum Färben der Wolle, mitunter auch der Seide. In beiden Fällen sind keine Beizen nöthig. Der Orseillefarbstoff färbt sowohl in neutralem, als auch in schwach alkalischem, mit Seifenlösung versetztem oder in schwach saurem Bade.

Wolle wird in der Farbstofflösung, der man Seife oder Schwefelsäure zusetzen kann, siedend ausgefärbt; Seide bei 40°. Im ersteren Falle ist die Farbe violett, im letzteren bläulichroth; die Färbungen sind wenig lichtecht.

Safflor wird in der Baumwoll- und Seidenfärberei, auch hier durch die künstlichen Farbstoffe stark zurückgedrängt, noch bisweilen benutzt. Der Farbstoff bedarf keiner Beize.

Baumwolle oder Seide behandelt man mit einer Lösung von Safflor in Wasser, dem 15 % Soda zugesetzt sind, nimmt sie nach einiger Zeit heraus, setzt durch Zugabe von Essigsäure, Weinsäure oder Citronensäure zu der Flotte den Farbstoff (Carthaminsäure) in Freiheit und bringt nunmehr die Baumwolle wieder in das Bad, bis dieses ausgefärbt ist. Die lebhaft rosa gefärbten Stoffe müssen im Dunklen getrocknet werden, da die Farbe gegen Licht wenig widerstandsfähig ist.

Cochenille wird hauptsächlich in der Wollfärberei, weniger in der Seidenfärberei, fast gar nicht in der Baumwollfärberei verwendet, aber auch in der Wollfärberei hat man jetzt in den Azofarbstoffen billigere und leichter zu handhabende Farbstoffe kennen gelernt. Die Cochenille bedarf zu ihrer Befestigung auf der Faser einer Beize; der mit Thonerde entstehende Lack ist karmoisinroth, der mit Zinnoxyd entstehende Lack scharlachroth gefärbt.

Auf Wolle erhält man ein Purpurroth durch Beizen mit 2 % Kaliumbichromat und 2 % Schwefelsäure und Ausfärben mit Cochenille in besonderem Bade. Karmoisin wird durch Beizen der Wolle mit 4 %

schwefelsaurer Thonerde und 5 % Weinstein und Ausfärben in einem Bade mit 8 bis 15 % Cochenille erzeugt; oder man färbt in einem einzigen Bade aus, das 6 % schwefelsaure Thonerde, 2 % Oxalsäure und die erforderliche Menge Cochenille enthält. Scharlach aus Cochenille erhält man in der Weise, dass man die Wolle mit 6 % krystallisirtem Zinnsalz oder der entsprechenden Menge Zinnsolution und 4 % Weinstein beizt, und mit 5 bis 12 % Cochenille färbt, während allmälig zum Kochen erhitzt wird. Nach einer anderen Methode vollführt man das Beizen und Färben in einem Bade; je 6 % Zinnchlorür und Oxalsäure werden mit 5 bis 12 % Cochenille in Wasser gekocht, erkalten gelassen, die Stoffe eingelegt und allmälig zum Sieden erhitzt.

Auf Seide erzeugt man Karmoisin durch Beizen mit Alaun, über Nacht liegen lassen und Ausfärben in besonderem Bade mit 10 bis 40 % Cochenille. Zur Herstellung von Scharlach wird die Seide in schwachem Seifenbade bei 40° mit Orlean grundirt, die gelb gefärbte Seide mit 40 % Chlorzinn gebeizt und über Nacht in dem Beizbade liegen gelassen, hierauf gewaschen und in einem Bade mit 10 bis 40 % Cochenille und 5 bis 10 % Weinstein gefärbt. Oder man färbt genau wie Wolle in einem Bade mit Cochenille, Zinnsalz und Oxalsäure.

Lackdye, Färberlack, dient ausschliesslich zum Färben der Wolle. Er wird in Salzsäure oder in Zinnsolution aufgelöst und in der gleichen Weise wie Cochenille verfärbt. Alle Farben, die mit Lackdye hervorgebracht werden, sind echter als die mit Cochenille erhaltenen, aber weniger feurig. Es ist daher vortheilhaft, beide Farbmaterialien gemeinsam zu verwenden.

Gelbe Farbstoffe.

Gelbholz dient hauptsächlich in der Wollfärberei, weniger in der Seidenfärberei zum Gelbfärben und zur Erzeugung von Braun, Olive und Schwarz.

Wolle wird durch Beizen mit 4 % Kaliumbichromat und Färben im kochenden Bade mit 20 bis 80 % Gelbholz olivengelb oder olivenbraun gefärbt. Ein Echtgelb erhält man durch Beizen mit je 8 % Zinnsalz und Weinstein und Färben mit 20 bis 40 % Gelbholz bei 80 bis 100°. Auf Aluminiumbeizen entstehen ebenfalls gelbe Töne.

In der Seidenfärberei wird Gelbholz zu gelben Farben nicht benutzt; es dient zum Nuanciren anderer Farben.

Quercitron, **Flavin** und **Fisettholz** werden ähnlich wie Gelbholz in der Woll- und Seidenfärberei, Quercitron und Flavin auch im Zeugdruck, das erstere ausserdem in der Baumwollfärberei benutzt.

Gelb erhält man auf Baumwolle durch Beizen mit Zinnchlorid und Ausfärben mit 80 % Quercitron; dem kochenden Bade wird eine Abkochung von 50 % Curcuma zugesetzt. Schönen mit Salzsäure oder Beizen mit essigsaurem Aluminium, Fixiren mit phosphorsaurem oder kieselsaurem Natrium und Färben mit der nöthigen Menge Quercitron.

Wau wird vorzugsweise als ein gegen Licht und schwache Seifenlösungen im Gegensatz zu den anderen gelben natürlichen Farbstoffen immerhin echter Farbstoff, in der Seidenfärberei zur Erzeugung von Gelb, Olive und Grün benutzt.

Seide wird in einer konzentrirten Lösung von Alaun gebeizt, nach dem Waschen in einem mit 2 % Seife versetzten Bade mit 50 % Wau bei 80 ° schön gelb gefärbt und in einem schwach essigsauren Bade gespült.

Gelbbeeren oder Kreuzbeeren finden in der Wollfärberei, jedoch nur selten, Verwendung. Ihre Hauptanwendung finden sie im Zeugdruck, hauptsächlich als Aetzgelb.

Auf Wolle erhält man ein schönes Gelb, wenn man sie mit 4 bis 8 % Zinnchlorür und 2 bis 4 % Weinstein beizt und mit 10 bis 20 % Gelbbeeren färbt.

Curcuma wird namentlich zusammen mit anderen Farbstoffen in der Baumwoll-, Woll- und Seidenfärberei, trotz seiner Licht- und Seifenunechtheit, verwendet, da es von der pflanzlichen und thierischen Faser ohne Vermittelung einer Beize absorbirt wird.

Baumwolle wird durch Behandlung mit der Farbstofflösung bei 60 ° direkt gelb gefärbt. Ein Zusatz von Seife ist zu vermeiden, er wandelt die Farbe in Braun um. Durch Ueberfärben mit Safranin oder Fuchsin erhält man Ponceauroth.

Auf Wolle erzeugt man ein reines Gelb mit Curcuma durch Färben in einer Abkochung, der man wenig Schwefelsäure zusetzt, bei 60 ° ohne Beizen und ohne zu kochen. Die Farbe wird lebhafter, wenn die Wolle vorher mit Thonerde oder Zinnsalz gebeizt wurde.

Seide wird ebenso gefärbt.

Orlean färbt die Fasern ohne Beizen direkt gelb oder orange. Die Farbe ist nicht echt; meistens wird daher das Orlean zum Nuanciren anderer Farben angewendet.

Baumwolle wird im soda- oder seifehaltigen Orleanbade bei Siedetemperatur gefärbt und unmittelbar nach dem Färben getrocknet. Spülen in einem leichten Schwefelsäurebade verleiht der Baumwolle eine röthere Nuance.

Wolle wird durch Orlean und Curcuma bei 50 bis 100 ° mit und ohne Zusatz von Seife orange gefärbt.

Auf Seide erzielt man durch Ausfärben in einem Orleanbade bei 50 ° eine gelbe Farbe, hierauf passirt man schwach angesäuertes Wasser und färbt kalt mit Saffloorange aus. Schönen mit Essigsäure.

Catechu findet ausgedehnte Anwendung in der Baumwollfärberei für echte olivfarbene, braune und schwarze Nuancen, und in der Seidenfärberei hauptsächlich für Schwerschwarz.

Baumwolle wird mit einer heissen Lösung von 10 bis 20 % Catechu und hierauf zur Entwickelung des eigentlichen braunen Farbstoffes in einem Oxydationsbade aus 1 bis 2 g Kaliumbichromat im Liter Wasser bei 50 ° behandelt, bis das gewünschte Braun erzielt ist. Der Catechu bedarf zu seiner Befestigung auf Baumwolle keiner Beize. Beizt man jedoch die Baumwolle vorher mit Thonerde- oder Zinnsalzen, so erhält man verschiedene gelbliche Nuancen von Braun; auf Eisenbeizen erhält man Bräunlichgrau. Zimmtbraun entsteht durch Behandeln mit 10 % Catechu in heisser Lösung und Entwickeln in einem Bade aus 5 % Kupfervitriol, $2\frac{1}{2}$ % Kaliumbichromat und $1\frac{1}{4}$ % Schwefelsäure (1 : 1). Zur Herstellung rothbrauner Färbungen grundirt man mit Catechu und färbt mit Fuchsin, eventuell mit Zusatz von Bismarckbraun über. Schwarz erzeugt man auf die Weise, dass man die Baumwolle in einem

heissen Catechubade grundirt, darin erkalten lässt, hierauf in einer kalten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd von 1,5 ° Bé. umzieht, auswäscht, in einem lauwarmen Blauholzbade färbt und mit Kaliumbichromat entwickelt.

Die Catechufarben sind gegen Luft, Licht, Säure und Seife, selbst gegen Chlorkalk echt.

Wolle wird mit grösseren Mengen Catechu behandelt leicht rauh und hart, ebenso wird ihre Walkfähigkeit theilweise aufgehoben. Man benutzt diesen Farbstoff daher nur selten in der Wollfärberei. Zur Herstellung von Braun kocht man die Wolle mit 10 bis 20% Catechu bei 80 bis 100° und dunkelt in einem Bade von Kupfervitriol, Eisenvitriol oder Kaliumbichromat. Das Braun kann durch Zusatz von Blauholz oder Rothholz oder Theerfarbstoffen verschieden nuancirt werden.

Seide wird mit Catechu schwarz gefärbt und gleichzeitig beschwert. Zur Erzeugung von Schwerschwarz wird die Seide wiederholt mit basischem Ferrisulfat von 28° Bé., hierauf mit einem Bade von 20% gelbem Blutlaugensalz und Salzsäure, und endlich in einem solchen von 100 bis 200% Catechu und 10% Zinnsalz bei 50 bis 70° behandelt. Auf diese Weise kann die Beschwerung der Seide bis 40% und mehr getrieben werden.

Buntrock.

Die Anwendung der künstlichen Farbstoffe in der Färberei.

1. Die substantiven Baumwollfarbstoffe.

Es giebt eine Reihe von Farbstoffen, deren Affinität im Gegensatz zu den meisten anderen Farbstoffen zur Baumwollfaser eine so grosse ist, dass sie im Stande sind, die Baumwolle ohne Vermittelung einer Beize direkt waschecht zu färben (Knecht, Rawson, Löwenthal, Handbuch der Färberei).

Derartige direkte oder substantive Baumwollfarbstoffe werden in erster Linie durch Diazotirung von Diaminen, wie Benzidin, seinen Homologen und anderen, und Kuppelung der entstehenden Tetrazoverbindung mit Aminen oder Phenolen erhalten. Sie dienen hauptsächlich zum Färben der Baumwolle in alkalischen oder neutralen Bädern, dann auch zum Färben der Wolle in schwach alkalischen, neutralen oder sauren Bädern, seltener zum Färben der Seide.

Der erste derartige Farbstoff wurde im Jahre 1884 von Böttiger hergestellt und Congoroth genannt; man nennt daher noch jetzt häufig die ganze Gruppe der direkten Baumwollfarbstoffe, die seitdem ausserordentlich bereichert worden ist, soweit sie dem Congoroth analog zusammengesetzt sind, Benzidin- oder Congofarbstoffe.

Ihre Verwendung hat in neuerer Zeit in Folge ihrer bequemen, jede Vorbeize unnöthig machenden Färbemethode und den dadurch erzielten Ersparnissen eine grosse Ausdehnung in der Praxis genommen.

Die zur Zeit im Handel befindlichen direkten Baumwollfarbstoffe sind ohne Ausnahme Alkalisalze von Sulfosäuren aromatischer Verbindungen. Es scheint jedoch, dass auch basische, nicht sulfirte Tetrazokörper ungebeizte Baumwolle färben können, so z. B. der basische Farbstoff Bismarckbraun. Die meisten direkten Baumwollfarbstoffe sind Tetrazoverbindungen, d. h. Verbindungen, welche die Gruppe —N=N— zweimal im Molekül enthalten. Azoverbindungen, welche dieselbe nur einmal enthalten, gleich den meisten sauren Azofarbstoffen, färben in der Regel ungebeizte Baumwolle nicht, mit Ausnahme einiger von geschwefelten Basen abstammende Körper, wie Erika etc. Indessen wäre die Annahme irrthümlich, dass das direkte Färbevermögen dieser Körper allein auf der Gegenwart zweier Azogruppen als Chromophor beruhe;

nicht alle Tetrazofarben ziehen gut auf ungebeizte Baumwolle. Die ungebeizte Baumwolle färbenden Tetrazokörper sind Abkömmlinge des Benzidins, Tolidins, Aethoxybenzidins, Dianisidins, Diamidostilbens, von Azoxydiaminen und verschiedenen anderen p-Diaminen. Gleich den gewöhnlichen sauren Azofarbstoffen werden sie dargestellt durch Einwirkung der diazotischen Amine auf aromatische Amine, Phenole, Naphtole und deren Sulfo- und Karbonsäuren; sie enthalten demnach neben dem doppelten Chromophor —N=N— die auxochromen Gruppen NH_2 oder OH oder Abkömmlinge derselben, wie $NH(C_6H_5)$ oder $O.(C_2H_5)$. Ausser diesen Tetrazokörpern ist noch eine Reihe von direkten Baumwollfarbstoffen bekannt, welche entweder überhaupt nicht Azoverbindungen sind, oder wenigstens ihr Färbevermögen nicht in erster Linie der Azogruppe verdanken. Diese Farbstoffe werden aus gewissen „Thiobasen" dargestellt, welche durch Erhitzen aromatischer Amine, vornehmlich des p-Toluidins und m-Xylidins mit Schwefel bereitet werden: ihr Chromophor hat die Konstitution $\left\langle\begin{matrix}S\\N\end{matrix}\right\rangle C—$.

Der erste dieser Farbstoffe war das von A. G. Green entdeckte Primulin. Weder dieses, noch das ihm verwandte Thioflavin S sind Azoverbindungen. Verschiedene andere Farben, wie Erika, Alkaligelb und in gewissem Sinne auch Thiazolgelb, sind zwar solche, jedoch enthalten sie zweifellos dasselbe Chromophor wie Primulin, und ihre Azogruppe ist nicht als eine wesentliche Bedingung ihres Färbevermögens zu betrachten.

Die Anwendung der substantiven Baumwollfarbstoffe. Wie schon der Name andeutet, dienen diese Farbstoffe in erster Reihe zum Färben von Baumwolle ohne Mitwirkung von Beizen, und zwar von loser Baumwolle, Garnen, Cops und von Stückwaare. Wegen ihrer Eigenschaft bei der Wäsche auszulaufen, können sie nicht allgemein im Kattundruck gebraucht werden, jedoch eignen sie sich sehr gut zum Klotzen, besonders von Böden. Für Leinen sind sie im Allgemeinen nicht echt genug, und für die übrigen Fasern steht dem Färber eine reichliche Auswahl guter und billiger Farbstoffe zur Verfügung; jedoch finden sie wegen ihrer Eigenschaft, Wolle im sauren Bade walkechter als die gewöhnlichen Azofarbstoffe zu färben, mehr und mehr Eingang in die Wollfärberei, und wegen ihrer einfachen Anwendung auch trotz ihres hohen Preises in die Halbwollfärberei.

Von besonderem Interesse wäre eine Erklärung der Eigenschaft dieser Farbstoffe, die pflanzlichen Fasern ohne Mitwirkung von Beizen zu färben; indessen ist eine solche noch nicht gefunden und es ist noch nicht gelungen, eine chemische Reaktion im Färbebade nachzuweisen. Wir können nur sagen, dass die pflanzliche Faser den Farbstoff aus einer uns noch unbekannten Ursache, die wir meist mit dem Ausdrucke „Verwandtschaft" umschreiben, aufnimmt und ihn sehr kräftig festhält. Durch Wasser wird der Farbstoff der Faser entzogen und kann durch wiederholtes Auskochen in sehr weitgehendem Maasse daraus entfernt werden. Umgekehrt wird beim Färben stets ein kleinerer oder grösserer Bruchtheil des Farbstoffes von der Flotte festgehalten; die Menge desselben ist abhängig einestheils von dem Lösungsvermögen der Flotte, anderentheils von der Aufnahmefähigkeit der Faser für den betreffenden Farbstoff. Ist ersteres sehr gross, wenn z. B. sehr viel Wasser an-

gewendet wird, so bleibt vergleichsweise viel Farbe in der Flotte; ist letztere bedeutend, z. B. wenn viel Faser im Vergleich zu der Menge der Flüssigkeit gebraucht, d. h. in kurzer Flotte gearbeitet wird, so wird die Farblösung besser ausgezogen. Das Lösungsvermögen der Flotte lässt sich nicht nur durch Verminderung der Flüssigkeit beschränken, sondern auch durch Zusatz verschiedener löslicher neutraler oder alkalischer Salze, wie Kochsalz, Glaubersalz, Pottasche, Soda, Seife, Borax, Natriumphosphat, Natriumstannat, kohlensaures Ammonium u. dgl. Kochsalz und Glaubersalz vermindern bekanntlich das Lösungsvermögen des Wassers für Farbstoffe und die genannten alkalischen Salze dürften in der Hauptsache ebenso wirken, da die Mehrzahl dieser Farbstoffe weniger löslich in alkalischem als in reinem Wasser ist. Indessen ist der Einfluss dieser Salze nur erst vom praktischen Gesichtspunkt aus untersucht worden. Auch das Wesen des Färbeprozesses der thierischen Fasern mit den direkten Baumwollfarbstoffen ist noch nicht aufgeklärt; derselbe gleicht in gewissem Grade dem Färben mit den sauren Farbstoffen, insofern diese Farbstoffe grossentheils am besten aus sauren Bädern auf Wolle und Seide ziehen; andererseits können sie aber auf die thierischen Fasern nach den für Baumwolle üblichen Verfahren gefärbt werden. Bemerkenswerth ist die durchweg hohe Walkechtheit, welche die direkten Baumwollfarbstoffe im Gegensatz zu den meisten anderen sauren Farbstoffen auf Wolle und Seide besitzen.

Das Verhalten der direkten Baumwollfarbstoffe gegenüber den verschiedenen Fasern ist sehr verschieden. Sie färben Baumwolle und Leinen fast nur aus alkalischen und neutralen Bädern und nur ausnahmsweise in vollen Tönen aus sauren. Wolle und Seide hingegen werden meist viel besser mit ihnen aus sauren Bädern gefärbt; jedoch nehmen sie in der Regel auch aus neutralen oder selbst alkalischen Bädern tiefe Färbungen, häufig sogar tiefer als Baumwolle an. Einzelne dieser Farbstoffe ziehen sehr schwach auf die thierischen Fasern, manche nicht gut auf die pflanzlichen. Viele der direkten Baumwollfarbstoffe erzeugen auf den pflanzlichen und auf den thierischen Fasern die gleichen Farbtöne, eine grosse Anzahl derselben liefert jedoch etwas von einander abweichende Färbungen. Im Allgemeinen können die direkten Baumwollfarbstoffe zur Erzeugung gemischter Töne mit einander gemischt und aus dem gleichen Bade gefärbt werden; jedoch empfiehlt es sich natürlich nicht, Farbstoffe, welche ein alkalisches Bad verlangen, neben solchen, die besser aus saurer Flotte gefärbt werden, zu verwenden. Alle direkten Baumwollfarbstoffe sind vollständig in Wasser löslich, manche zwar ziemlich schwierig, jedoch immerhin reichlich genug, um in wässriger Lösung verwendet zu werden. Sehr viele von ihnen werden durch Kalk- und Magnesiasalze gefällt, weshalb die Verwendung harten Wassers zum Färben nachtheilig ist.

Die direkten Baumwollfarbstoffe sind auf Baumwolle meist wenig lichtbeständig. Einige jedoch gehören zu den echtesten Farbstoffen. In der Regel sind die Färbungen mit den substantiven Farbstoffen licht- und luftechter auf den thierischen als auf den pflanzlichen Fasern.

Durch Wasser und Seifenlösungen werden sie mehr oder weniger leicht von der Faser, besonders von Baumwolle und Leinen abgezogen und färben leicht auf benachbarte Fasern und selbst auf andere Waare ab, mit welcher sie im selben Bottich gewaschen werden. Dieses Aus-

laufen oder Bluten ist höchst unangenehm und verhindert zum grossen Theil die Anwendung dieser Farben im Kattundruck und in der Leinenfärberei. Jedoch verlieren die Färbungen selbst bei wiederholtem heissen Seifen vergleichsweise wenig an Farbtiefe und können deshalb als mässig oder selbst ziemlich seifenecht betrachtet werden. Auch bezüglich der Waschechtheit verhalten sich die direkten Baumwollfarbstoffe wesentlich besser auf den thierischen als auf den pflanzlichen Fasern. Häufig besitzen sie auf diesen eine hohe Walkechtheit und sind frei von dem Nachtheil des Auslaufens, wenigstens auf benachbarte thierische Fasern, wenn auch Baumwolle nicht ganz ungefärbt bleibt. Die von der Salicylsäure und Kresotinsäure und von gewissen Sulfosäuren abstammenden Farbstoffe bilden Lacke mit Chromoxyd, welche wenig oder gar nicht zum Bluten geneigt sind, so dass einige derselben selbst als Druckfarbstoffe Verwendung finden.

Sehr viele der direkten Baumwollfarbstoffe, besonders die rothen, sind mehr oder weniger empfindlich gegen die Wirkung verdünnter Säuren, manche sogar so sehr, dass sie schon durch die stets in der Luft enthaltenen sauren Gase blau oder bräunlich gefärbt werden; dieser Uebelstand, dessen Ursache noch nicht festgestellt wurde, kann theilweise durch Tränken der gefärbten Faser mit Soda oder einem anderen nicht flüchtigen Alkali vermieden werden; derselbe macht sich ebenfalls weniger auf der thierischen als auf der pflanzlichen Faser geltend. Einige Färbungen, meist gelbe, werden sehr leicht durch Alkalien geröthet. Die Farben, welche durch Säuren oder Alkalien verändert wurden, lassen sich durch Behandlung mit einem entgegengesetzt wirkenden Mittel, also Alkali, bezw. Säuren, und auch durch blosses Spülen leicht wieder in ihrer ursprünglichen Schönheit herstellen. Schwefelecht sind die meisten der direkten Baumwollfarbstoffe, chlorecht hingegen, d. h. einer kurzen Einwirkung von 1grädiger (1,007 spez. Gew.) Chlorkalklösung widerstehend, nur wenige. Sie besitzen durchgehend gute Reibechtheit und dürften im Allgemeinen auch hinsichtlich Bügelechtheit befriedigen; viele von ihnen verändern sich zwar beim Bügeln und schon beim scharfen Trocknen, besonders die meisten blauen Farbstoffe werden röther; indessen stellt sich die ursprüngliche Farbe wieder ein, sobald die Faser erkaltet und ein wenig Feuchtigkeit aufnehmen kann. Unangenehmer ist die Kupferempfindlichkeit mancher Farben, besonders gelber mit Salicylsäure hergestellter, da ihre Töne durch Trocknen auf heissen Kupferplatten bis zur Unbrauchbarkeit dauernd verändert werden.

Anwendung auf Baumwolle. Die Baumwolle wird, gleichgültig, ob sie als lose Baumwolle, als Garn oder im Stück gefärbt werden soll, vortheilhaft erst geseift, wenigstens aber mit Wasser genetzt oder ausgekocht, bevor sie in das Färbebad gebracht wird; ein Bleichen der Waare ist nur bei hellen Nuancen erforderlich — für dunkle Töne unterlässt man besser das Bleichen, da die direkten Baumwollfarbstoffe weniger gut auf (gebleichte Cellulose) Oxycellulose ziehen. Das Färbebad muss für den grösseren Theil dieser Farbstoffe schwach alkalisch sein, es enthält neben 2 bis 5% Farbstoff, je nach der Natur des Farbstoffes, Pottasche, Soda oder Seife, und ausserdem Kochsalz, Glaubersalz, phosphorsaures Natron, Borax, kohlensaures Ammoniak etc. gelöst in möglichst wenig Wasser. Bei einem Seifenzusatz ist kalkfreies Wasser zu wählen, oder das Wasser vor dem Zusatze des Farbstoffes

mit Seife während einiger Zeit zu kochen, und der entstehende Schlamm aus Kalkseife abzuschöpfen, da dieser sich anderenfalls auf der Waare festsetzt und fleckige Färbungen verursacht. Kochsalz und Glaubersalz verringern die Löslichkeit des Farbstoffes in Wasser und bewirken, dass er schneller in die Faser wandert. Ein Ueberschuss von Kochsalz oder Glaubersalz, der die Farbstoffe aus der Farbflotte direkt „aussalzen“ würde, ist hiebei jedoch zu vermeiden. Phosphorsaures Natron wendet man hauptsächlich für helle feurige Töne an.

Einige direkte Baumwollfarbstoffe werden aus neutralen Bädern lediglich mit Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz gefärbt, unter Umständen sind sogar schwach saure Bäder mit Essigsäure oder Oxalsäure (1 bis 3%) und Kochsalz oder Glaubersalz geboten. Man bringt die Waare in das ziemlich heisse, durch eine geschlossene Dampfschlange erhitzte Färbebad, zieht 1 Stunde bei Kochhitze um, nimmt, wenn die gewünschte Nuance erzielt ist, heraus, windet aus, spült und trocknet. Da die Farbbäder nicht ausgezogen werden, müssen sie aufbewahrt werden und durch Zusatz von $^1/_3$ bis $^1/_2$ der zuerst genommenen Farbstoffmenge für weitere Ausfärbungen wieder brauchbar gemacht werden.

Gegen Säure empfindliche Färbungen werden dadurch widerstandsfähiger gemacht, dass man die Waare nach dem Ausfärben durch eine Sodalösung zieht und das auf der Faser haftende Alkali auf dieser belässt. Eine Türkischrothölpassage erhöht den Glanz der Färbung.

Mit basischen Farbstoffen bilden sie ziemlich beständige Lacke; die direkten Baumwollfarbstoffe können daher auf der Faser die Rolle einer Beize für basische Farbstoffe spielen, eine Eigenschaft, die sie befähigt, zur Erzeugung der verschiedensten Farbentöne durch Ueberfärben der mit diesen Farbstoffen grundirten Stoffe mit basischen Farbstoffen wie Fuchsin, Safranin etc. zu dienen.

Das Kupfern substantiver Baumwollfärbungen. Nach dem deutschen Patent 50463 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. können Färbungen, die mit gewissen substantiven Farbstoffen erzeugt worden sind, durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzlösungen widerstandsfähiger gegen Seifenlösungen gemacht werden. Kocht man z. B. einen Baumwollstrang, der mit Benzoazurin G gefärbt worden ist, einige Zeit mit einer schwachen Lösung von Kupfervitriol oder einem anderen Kupfersalze, so wird der Lösung das Kupfer entzogen, indem sich auf der Faser eine Kupferverbindung des Farbstoffes bildet, welche nicht nur der Seife besser als der ursprüngliche Farbstoff widersteht, sondern auch eine mehr nach Grün hinneigende blaue Nuance zeigt und daher werthvoller ist. Auch eine Reihe anderer Färbungen kann in gleicher Weise durch „Kupfern“ in seifenechtere Färbungen übergeführt werden; meist werden dabei auch die Färbungen tiefer. Wendet man an Stelle von Kupfervitriol andere Metallsalze, z. B. Nickelsulfat oder Zinksulfat an, so wird dadurch zwar auch die Widerstandsfähigkeit gegen Seife erhöht, die Nuance dagegen meist nicht verändert.

Dazu kommt noch ein weiterer technischer Effekt. Die so behandelten Färbungen erweisen sich ganz erheblich lichtechter als vor dem Kupfern. (Aehnlich wie die Ausfärbungen auf Baumwolle verhalten sich die mit vielen substantiven Farbstoffen auf Wolle erzeugten Färbungen, indem auch diese durch Kochen mit Kupfervitriol dunkler,

event. grüner und walkechter, durch Behandlung mit Nickelsulfat ausschliesslich seifenechter werden.)

Die gekupferten Färbungen verlieren beim wiederholten Waschen das aufgenommene Kupfer und zeigen dann wieder die Eigenschaften der ungekupferten Färbungen. Immerhin hat sich das Verfahren des Nachkupferns, häufig unter Zusatz einer Kaliumbichromatlösung, in weitestem Umfange in der Färberei eingebürgert, da thatsächlich in vielen Fällen die Erhöhung der Seifenechtheit eine genügende ist.

Das Diazotiren und Entwickeln substantiver Baumwollfärbungen. Viele substantive Baumwollfarbstoffe können auf der Faser diazotirt und dann mit Aminen, Phenolen etc. zu neuen Azokörpern verkuppelt werden. Diese neuen Verbindungen sind in der Regel unlöslich und bluten daher nicht, so dass sie werthvolle Mittel zur Erzeugung waschechter Färbungen bilden. Erfunden für das Primulin von A. G. Green wurde das Diazotirverfahren später auch für andere substantive Farbstoffe angewandt. Die erhaltenen Färbungen, von ihrem Erfinder „Ingrainfarben", sonst auch Diazotir- und Entwickelungsfarbstoffe genannt, sind im Allgemeinen walk-, wasch-, gut säureecht und bluten nicht. Sie eignen sich daher vorzüglich für glatte und gemusterte Waare, welche wasch- und säureecht sein muss und nicht bluten darf, aber keine hohen Ansprüche an Lichtechtheit stellt, also namentlich für Strumpfwaare. Einige dieser Färbungen zeigen übrigens auch recht gute Lichtechtheit. Das Diazotiren gestaltet sich folgendermassen: Die Waare wird in gewöhnlicher Weise mit dem zu diazotirenden Farbstoff gefärbt, wobei zu berücksichtigen ist, dass von der Tiefe der so erzeugten direkten Färbung die Entwickelungsfärbung abhängt, denn der Entwickler verbindet sich mit dem diazotirten Farbstoffe nach molekularen Verhältnissen und kann nur in dem Maasse aufziehen, als er von diesem chemisch gebunden wird. Die vorgefärbte Waare wird gespült, um Abschmutzen zu verhüten, und darauf in ein auf 200 Thle. Wasser, 1 Thl. Natriumnitrit und die entsprechende Menge Salzsäure oder Schwefelsäure enthaltendes Bad gebracht. Die sich entwickelnde salpetrige Säure diazotirt in der Kälte den auf der Faser befindlichen Farbstoff und nach kurzem Umziehen der Waare wird die letztere herausgenommen, in kaltem Wasser abgespült und dann ins Entwickelungsbad gebracht. Wie alle Diazoverbindungen sind auch die diazotirten Farbstoffe unbeständig und zersetzen sich, besonders beim Trocknen und unter dem Einfluss der Wärme und des Lichtes sehr bald; das Entwickeln soll daher unmittelbar auf das Diazotiren folgen. (K. R. & L.)

Das Entwickelungsbad wird durch Auflösen von Aminen und Phenolen (die letzteren event. unter Zusatz von Natronlauge) in Wasser dargestellt. Von Aminen oder Phenolen sind bisher folgende als „Entwickler" im Handel:

Phenol = Gelbentwickler, Entwickler J, Primulingoldgelbentwickler.
Resorcin = Orangeentwickler, Entwickler F.
α-Naphtol = Rubinentwickler.
β-Naphtol = Rothentwickler, Entwickler A.
m-Phenylendiamin = Diamin, Entwickler C, Entwickler E.
m-Toluylendiamin = Entwickler H.
Naphtylaminäther.
Amidonaphtoläther.
p-Amidodiphenylamin = Echtblauentwickler AD.

Aethyl-β-Naphtylamin = Bordeauxentwickler, Entwickler B.
Amidonaphtolsulfosäure G = Blauentwickler AN.
β-Naphtolsulfosäure Schäffer = Scharlachentwickler.
β-Naphtoldisulfosäure R = Granatentwickler.
α-Naphtylamin.
β-Naphtylamin.

Durch Umziehen der diazotirten Färbungen in dem Entwickelungsbade wird die Bildung des neuen Farbstoffes innerhalb weniger Minuten herbeigeführt. Die auf diese Weise aus dem ursprünglichen Farbstoffe durch Kuppelung mit dem betreffenden Entwickler erzeugte Färbung ist voller, häufig auch von ganz anderer Nuance als die direkte Färbung. Nach Green können schwer durchdringliche Stoffe auch in der Hitze entwickelt werden. Unter allen Umständen soll das Entwickelungsbad so viel von dem Entwickler enthalten, dass der diazotirte Farbstoff vollständig abgesättigt wird.

Anstatt die diazotirten Färbungen mit den Lösungen von Aminen oder Phenolen zu entwickeln, können dieselben auch in manchen Fällen mit Vortheil durch Erwärmen mit einer verdünnten Sodalösung entwickelt werden. Offenbar tritt in diesem Falle eine Zersetzung der Diazoverbindung des Farbstoffes ein.

Das Kuppeln substantiver Baumwollfärbungen mit Diazoverbindungen. In neuerer Zeit hat sich noch ein anderes Verfahren in der Praxis mit bestem Erfolge eingebürgert, welches darin besteht, dass die mit gewissen substantiven Farbstoffen erzielten Färbungen durch die verdünnte Lösung eines diazotirten Amins, in erster Linie diazotirten p-Nitranilins, gezogen werden. Die Diazotirung kuppelt hiebei mit dem auf der Faser befindlichen Farbstoffe (selbstverständlich können für dieses Verfahren nur solche Farbstoffe verwendet werden, welche überhaupt noch kuppelungsfähig sind) unter Bildung dunklerer und in Folge der auf der Faser erzeugten schwer löslicheren Farbstoffe auch waschechtere Töne.

Anwendung auf Leinen. Auf Leinen werden die direkten Baumwollfarbstoffe genau so wie auf Baumwolle verfärbt. Ihre nicht bedeutende Licht- und Seifenechtheit steht aber hier ihrer allgemeineren Verwendung entgegen.

Anwendung auf Jute. Dasselbe gilt von der Anwendung der direkten Baumwollfarbstoffe auf Jute.

Anwendung auf Wolle. Die werthvolle Eigenschaft der direkten Baumwollfarbstoffe, pflanzliche Fasern direkt in den brillantesten Farben waschecht zu färben, liess eine andere Eigenschaft dieser Farbstoffe, auch Wolle direkt genügend waschecht zu färben, ganz zurücktreten. In neuerer Zeit aber hat man angefangen, sich diese Fähigkeit der substantiven Farbstoffe zu Nutze zu machen, und ihre Verwendung in der Wollfärberei ist in steter Zunahme begriffen. Die Wolle wird in neutralen oder weniger gut in (durch solche Alkalien, die die Wolle nicht angreifen, wie kohlensaures Ammoniak, Borax, Seife, phosphorsaures Natron) schwach alkalisch gemachten Bädern gefärbt. Am vortheilhaftesten jedoch färbt man in mit Essigsäure oder Weinsteinpräparat (Natriumbisulfat) angesäuerten Bädern. Säureempfindliche Farbstoffe werden im letzteren Falle durch eine Soda- oder Seifenpassage entwickelt.

Die Licht-, Säure- und Waschechtheit der einzelnen Farbstoffe ist auf Wolle durchgängig bedeutend besser als auf Baumwolle. Auch vor den meisten sauren Azofarbstoffen zeigen die substantiven Farbstoffe den Vortheil, wasch- und walkechter zu sein. Dazu kommt noch, dass sie meist schwefelecht sind.

Anwendung auf Seide. Die Seide wird ebenso wie die Wolle gefärbt; jedoch haben die substantiven Farbstoffe in der Seidenfärberei geringere Bedeutung.

Anwendung für Halbwolle und Halbseide. Die durch Mischung von thierischen Fasern mit Baumwolle hergestellten Waaren werden mit substantiven Farbstoffen in neutralen oder auch schwach alkalischen Bädern ausgefärbt. Zu bemerken ist hier jedoch, dass Wolle und Seide beim Kochen mit Alkalien leiden, unter Umständen sogar gänzlich zerstört werden. Es ist daher beim Färben in alkalischen Bädern Vorsicht geboten. Die verschiedenen substantiven Baumwollfarbstoffe verhalten sich den thierischen und pflanzlichen Fasern gegenüber meist nicht gleich. Ist dies der Fall, dann gelingt es leicht Baumwolle und Wolle oder Seide in gemischten Geweben in gleicher Nuance und Tiefe zu färben. Im Allgemeinen jedoch ist die Anziehungskraft der Wolle und der Seide grösser als die der Baumwolle und die Farbstoffe ziehen in sauren, neutralen oder selbst alkalischen Bädern stärker auf die thierische Faser. Nur in seltenen Fällen wird die Baumwolle stärker angefärbt.

Die rothen substantiven Baumwollfarbstoffe [1]).

Benzopurpurin 1B (By). Es wird 1 Stunde mit 5 % Pottasche, 2½ % Seife und 3 bis 4 % Farbstoff (vom Gewicht der Waare) in kochender Flotte gefärbt. Nach dem Färben wird ohne weiteres Spülen ausgequetscht und getrocknet. Die Färbungen werden echter gegen Luft und Licht, wenn sie kalt durch eine Auflösung von 2½ % Soda und 2½ % Türkischrothöl gezogen und dann getrocknet werden. Benzopurpurin 1B ist ziemlich säureecht.

Benzopurpurin 4B (By) wird wie Benzopurpurin 1B gefärbt. Die Nuance der Färbungen ist der des Türkischroths ähnlich; die Färbungen sind sehr alkaliecht, jedoch nicht säureecht.

Benzopurpurin 6B (By). Färbemethode und Echtheit wie Benzopurpurin 4B. Türkischroth liegt in der Nuance zwischen Benzopurpurin 4B und 6B; es lässt sich durch Mischen dieser beiden Farbstoffe imitiren.

Benzopurpurin 10B (By). Färbemethode wie Benzopurpurin 1B. Karmoisinroth.

Brillantcongo G (By). Färbemethode wie Benzopurpurin 1B. Türkischrothölpassage. Ziemlich säureecht. Feuriger und gelber als Congo.

Brillantcongo R (By). Wie Brillantcongo G. Nuance ähnlich Congo, jedoch weniger säureempfindlich.

Brillantgeranin B (By). Färbemethode wie Geranin G. Hervorragende Klarheit auch in hellen Tönen. Chlorechter als Geranin G und BB. Gut säure- und lichtecht.

---

[1]) Bezüglich der Abkürzungen der die einzelnen Farbstoffe herstellenden Farbenfabriken siehe unten.

Brillantgeranin 3B (By). Wie Brillantgeranin B.

Brillantpurpurin G (By). Färbemethode wie Benzopurpurin 1B, Türkischrothölpassage. Etwas blauer und lichtechter als Congo und Benzopurpurin.

Brillantpurpurin R (By). Wie Brillantpurpurin G.

Columbiaroth 8B (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Sehr säureecht, ziemlich wasch- und lichtecht.

Congo (A, By). Feuriges Scharlachroth. Der erste substantive Baumwollfarbstoff. Färbemethode wie Benzopurpurin 1B. Sehr säureempfindlich, wenig lichtecht.

Congoroth GR (A, By). Färbemethode wie Benzopurpurin 1B. Gelberes Scharlach als Congo, sonst wie dieses.

Congo 4R (By). Färbemethode wie Benzopurpurin 1B. Nuance tiefes Bordeaux. Eigenschaften wie Congo.

Congorubin (By). Färbemethode wie Benzopurpurin 1B. Türkischrothölpassage. Sattes Rubinroth, ziemlich waschecht.

Deltapurpurin 5B (By), **Diaminroth B** (C). Färbemethode wie Benzopurpurin 1B. Türkischrothähnliche Nuance.

Deltapurpurin 7B (By), **Diaminroth 3B** (C). Färbemethode wie Benzopurpurin 1B; nicht so lebhaft wie Congo und Benzopurpurin 4B.

Diaminbordeaux B (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Gut wasch- und lichtecht, ziemlich säureecht.

Diaminbordeaux S (C). Färbemethode wie Diaminbordeaux B, säureechter als das letztere.

Diaminechtroth F (C). Gefärbt mit 15 % Glaubersalz und Soda. Aehnlich, jedoch nicht so lebhaft wie Congo und Benzopurpurin 4B. Ziemlich säure- und lichtecht.

Diaminrosa (C). Gefärbt mit Seife, Glaubersalz und wenig Soda. Ziemlich licht- und waschecht.

Diaminroth 5B (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Gut licht- und waschecht.

Diaminroth NO (C). Gefärbt mit 10 % Glaubersalz und 5 % Soda. Nuance ähnlich Deltapurpurin 7B.

Diaminscharlach B (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife oder Soda, mit Aluminiumacetat nachbehandeln. Feuriges Scharlach. Ebenfalls säureempfindlich und nicht lichtecht.

Diaminscharlach 3B (C). Wie Diaminscharlach B, jedoch blauer.

Diazobordeaux (By). Färbemethode wie Primulin. Direkt gefärbt ebenfalls gelbe Färbungen, die jedoch diazotirt mit Entwickler A ebenso echte (chlorechte) Bordeauxtöne liefert wie Primulin mit Entwickler B.

Erika B (A). Färbemethode wie Benzopurpurin 1B. Klare blaustichige Rosatöne. Wenig lichtecht, ziemlich wasch-, säure-, alkali- und chlorecht.

Erika G (A). Wie Erika B. Gelbstichiges Rosa.

Erika 4GN (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Wie Erika B.

Geranin BB (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Geranin G. Bläuliche Rosatöne.

Geranin G (By). Es wird mit 10 % Glaubersalz und 2 % Seife heiss 1 Stunde gefärbt. Färbungen werden nicht mit Türkischrothöl nachbehandelt. Ziemlich lichtecht, ausserdem säure-, alkali- und chlorecht. Eignet sich seiner Klarheit wegen besonders für helle gelbliche Rosatöne.

Hessischbrillantpurpur (A, By, L). Färbemethode wie Hessischpurpur B. Etwas alkaliempfindlich.

Hessischpurpur B (By, L). Wird mit 50 % Kochsalz und 5 % Farbstoff kochend gefärbt.

Hessischpurpur D (A, By, L). Färbemethode wie Hessischpurpur B.

Hessischpurpur N (By, L). Färbemethode wie Hessischpurpur B.

Naphtylenroth (B). Gefärbt mit Glaubersalz, Pottasche und Seife. Türkischrothölpassage; nicht so lebhaft wie Congo und Benzopurpurin 4B.

Neuroth (A, By, G). Wie Benzopurpurin 4B.

Oxaminroth (B). Bordeaux bis Dunkelrothbraun. Ziemlich säure- und alkaliecht, wasch- und lichtecht, chlorunecht.

Rosazurin B (By). Färbemethode wie Geranin G. Liefert blaustichige Rosatöne. Ziemlich säureecht und sehr alkali- und kalkecht.

Rosazurin G (By). Wie Rosazurin B.

Salmroth (B, A). Färbemethode wie Benzopurpurin 1B. Fleischfarbene bis braunorange Töne. Wenig seifenecht, ferner licht- und säureunecht.

St. Denisroth (P, A). Für 10 kg Baumwolle 200 bis 300 g Farbstoff mit 250 g Aetznatron lösen, auf 200 l verdünnen; mit 48 kg Kochsalz und 1750 g Aetznatron heiss ausfärben. Feuriges Türkischroth, säureecht, jedoch nicht alkalisch, ferner licht- und waschunecht. Beim Nachbehandeln mit Kupfervitriol werden lichtechtere Färbungen erhalten.

Thiazinroth G (B). Gefärbt mit Glaubersalz oder Kochsalz. Gelbliches Rosa bis Gelbroth. Ziemlich wasch-, licht- und säureecht.

Thiazinroth R (B). Wie Thiazinroth G. Bläuliches Rosa bis dunkles Blauroth.

Titanrosa (H). Gefärbt mit Kochsalz im neutralen Bade. Erikaähnliche Rosatöne.

Die orangen substantiven Baumwollfarbstoffe.

Arnica (Gg). Gefärbt mit Kochsalz. Rothstichiges Gelb; ziemlich licht- und seifenecht.

Baumwollorange G (B). Gefärbt mit Kochsalz. Gut wasch- und alkaliecht, genügend licht- und säureecht.

Baumwollorange R (B). Wie Baumwollorange G.

Benzoorange R (By). Gefärbt mit 10 % phosphorsaurem Natrium und 2½ % Seife. Sehr alkaliecht. Etwas röther als Congoorange R, aber nicht so säureecht.

Brillantorange G (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Ziemlich wasch- und lichtecht.

Chicagoorange G, R (Gg). Gefärbt mit Kochsalz. Ziemlich wasch- und lichtecht. Gelborange.

Chloraminorange G (By). Gefärbt mit Kochsalz. Chlor-, licht- und alkaliecht. Gut waschecht.

Congoorange G (By). Wie Congoorange R.

Congoorange R (By). Färbemethode wie Benzoorange R. Ziemlich säure-, alkali- und chlorecht. Dient zum Nuanciren.

Diaminorange B (C). Gelbstichiges Orange. Beim Kupfern entstehen wasch- und lichtechtere Töne. Gut säureecht.

Direktorange G (Gg). Gefärbt mit Kochsalz oder Salmiak. Gelber als Chicagoorange dieser Firma. Ziemlich wasch- und säureecht, mässig lichtecht.

Direktorange R, 2 R (K). Wie Direktgelb 2 G und 3 G, gefärbt mit Kochsalz.

Mikadoorange G, R, 2 R, 3 R, 4 R (L, A, By). Gefärbt mit Kochsalz. Chlor- und alkaliecht. Gut waschecht.

Orange TA (A). Gefärbt mit Kochsalz. Freies Alkali ist zu vermeiden.

Pyraminorange (B). Gefärbt mit Kochsalz. Gut lichtecht, ziemlich wasch- und säureecht.

Toluylenorange G (Oe, By). Färbemethode wie Benzoorange R. Gelbes Orange. Ziemlich wasch-, alkali- und säureecht.

Toluylenorange R (Oe, By). Wie Toluylenorange G, jedoch etwas röther als dieses.

Toluylenorange 2 R (Oe). Gefärbt mit Marseiller Seife und Soda.

Die gelben substantiven Baumwollfarbstoffe.

Alkaligelb (D), **Baumwollgelb R** (B), **Oriolgelb** (Gg). Gefärbt mit phosphorsaurem Natrium und Seife. Seifen- und säureecht, wenig licht- und alkaliecht.

Baumwollgelb G (G). Färbemethode und Eigenschaften wie Chrysamin G.

Brillantgelb (L, A, By). Gefärbt mit Kochsalz und Essigsäure. Licht- und säureecht, wenig alkali- und seifenecht. Papierfärberei.

Carbazolgelb (B). Färbemethode wie Chrysamin G. Goldorange Nuancen. Gut seifenecht, ziemlich lichtecht, wenig säure- und alkaliecht. Auf chromgebeizter Wolle dem Gelbholz ähnliche, jedoch lichtunechtere Färbungen.

Chloramingelb (By). Gefärbt wie Chrysophenin. Sehr echte Färbungen gegen Licht, Alkalien, Wäsche, Säuren und Chlor.

Chromin G (K). Gefärbt mit phosphorsaurem Natrium und Seife. Gut wasch- und alkaliecht, wenig licht- und säureecht.

Chrysamin G (By). Gefärbt mit phosphorsaurem Natrium und Seife. Gut lichtecht, ziemlich waschecht. Kupferempfindlich. Durch Ueberfärben mit basischen Farbstoffen werden Mischfarben erhalten.

Chrysamin R (By). Wie Chrysamin G, nur etwas röther.

Chrysophenin (By). Gefärbt mit Kochsalz. Sehr lichtecht, gut alkali-, wasch-, säure- und chlorecht. Nicht kupferempfindlich.

Claytongelb (Clayt). Gefärbt mit phosphorsaurem Natrium und Glaubersalz.

Columbiagelb (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Sehr licht- und chlorecht, gut alkali- und säureecht.

Curcumin S, W (L). Gefärbt mit Kochsalz. Gut säure-, wenig alkaliecht. Ziemlich licht- und seifenecht.

Diaminechtgelb B (C). Gefärbt mit phosphorsaurem Natrium und Seife. Sehr lichtecht, gut seifen- und chlorecht.

Diamingelb N (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Chrysamin R.

Diamingoldgelb (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Chrysophenin, nur etwas weniger rothstichig.

Direktgelb G (K). Gefärbt mit Kochsalz.

Direktgelb 2 G, 3 G (K). Gefärbt mit Kochsalz. Sehr licht- und chlorecht.

Hessischgelb (L, A, By). Gefärbt mit Kochsalz. Licht- und säureecht, wenig seifen- und alkaliecht. Kupferempfindlich.

Kresotingelb G (Oe, By). Färbemethode und Eigenschaften wie Chrysamin G.

Kresotingelb R (Oe, By). Färbemethoden und Eigenschaften wie Chrysamin R.

Mikadogelb (L, By). Gefärbt mit Kochsalz. Röthliches Gelb. Gut licht-, alkali-, säure- und chlorecht.

Mimosagelb (Gg). Gefärbt mit Kochsalz. Röthliches Gelb. Ziemlich seifenecht, wenig licht-, alkali- und säureecht.

Neugelb (Gg). Färbemethode und Eigenschaften wie Chrysamin G. Nuance ist etwas röther als dieses.

Nitrophenine (Clayt). Gefärbt mit phosphorsaurem Natrium und Glaubersalz.

Primulin. Gefärbt mit Kochsalz. An diesem Farbstoffe wurde zuerst die Möglichkeit des Diazotirens und Entwickelns der mit ihm erzeugten gelben Färbungen beobachtet. Mit β-Naphtol wird ein feuriges Roth, mit Entwickler B ein sattes Bordeaux, mit Phenol ein Goldgelb, mit Resorcin ein Orange, mit m-Phenylendiaminlösung ein Rothbraun entwickelt. Die entwickelten Färbungen sind wasch-, alkali- und säureecht, die mit β-Naphtol und Entwickler B entwickelten Färbungen auch ziemlich lichtecht.

Thiazogelb (By). Gefärbt wie Chrysamin G. Grünstichiges Gelb. Zum Nuanciren geeignet. Wenig licht-, alkali- und säureecht.

Thioflavin S (C). Gefärbt mit Seife. Grünstichiges Gelb. Alkaliecht, wenig licht- und säureecht.

Toluylengelb (Oe). Gefärbt mit Kochsalz. Gut säure-, wasch-, alkaliecht. Ziemlich chlorecht.

Die grünen substantiven Baumwollfarbstoffe.

Benzogrün BB (By). Färbemethode und Echtheitseigenschaften wie Benzogrün G, nur etwas blaustichiger als dieses.

Benzogrün G (By). Gefärbt mit Glaubersalz oder Kochsalz. Ziemlich licht- und waschecht, gut alkali- und säureecht, wenig chlorecht.

Benzoolive (By). Gefärbt mit Kochsalz. Meergrün bis russischgrün. Ziemlich licht-, wasch- und säureecht, wenig alkaliecht.

Columbiagrün (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Russischgrün. Ziemlich licht- und waschecht, gut säureecht.

Diamingrün B (C). Gefärbt mit Kochsalz. Blaustichiges Grün. Ziemlich licht- und waschecht, gut säure- und alkaliecht, wenig chlorecht.

Diamingrün G (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Diamingrün B, nur etwas gelbstichiger als dieses. Bei der Behandlung mit Fluorchrom werden die Färbungen waschechter.

Direktgrün J (Ges). Gefärbt mit Glaubersalz. Ziemlich licht-, wasch-, alkali- und säureecht.

Die blauen substantiven Baumwollfarbstoffe.

Azoblau (By). Das erste substantive Blau. Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Röthliches Blau. Ziemlich wasch-, alkali- und säureecht, wenig lichtecht. Durch Kupfern grüner und lichtechter.

Azoschwarzblau (Oe). Gefärbt mit Kochsalz und Soda. Nach Behandlung mit Chromacetat sehr wasch-, alkali- und säureecht, weniger lichtecht.

Benzoazurin G (By). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Röthliches Indigoblau. Ziemlich licht-, wasch-, alkali- und säureecht. Durch Nachbehandlung mit 3 % Kupfervitriol werden sehr licht- und waschechte Färbungen erhalten, die etwas grüner sind als die nicht gekupferten Färbungen.

Benzoazurin 3 G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Benzoazurin G. Die am wenigsten rothe Marke Benzoazurin.

Benzoazurin R (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Benzoazurin G. Etwas rothstichiger als dieses.

Benzoblau 2 B (By), **Diaminblau 2 B** (C). Gefärbt wie Benzoazurin G. Ziemlich licht- und waschecht, alkali- und säureecht.

Benzoblau 3 B (By), **Diaminblau 3 B** (C). Gefärbt wie Benzoazurin G, Echtheitseigenschaften wie Benzoblau BX.

Benzoblau B (By), **Diaminblau BX** (C). Gefärbt wie Benzoazurin G. Ziemlich licht- und waschecht, alkali- und säureecht. Röther als Benzoblau 2 B.

Benzocyanin B (By). Gefärbt wie Benzoazurin G. Säure- und alkaliecht.

Benzocyanin 3 B (By). Gefärbt mit Kochsalz. Säure- und alkaliecht.

Benzocyanin R (By). Gefärbt wie Benzoazurin G. Säure- und alkaliecht.

Benzoindigoblau (By). Gefärbt mit Pottasche und Seife. Gut licht- und waschecht, ziemlich säure- und alkaliecht.

Benzomarineblau B (By). Gefärbt wie Benzoindigoblau. Sehr licht- und waschecht, ziemlich säure- und alkaliecht.

Benzoreinblau (By), **Diaminreinblau** (C). Gefärbt wie Benzoazurin G. Klares grünstichiges Himmelblau. Säure- und alkaliecht, ziemlich wasch- und lichtecht.

Benzoschwarzblau G (By). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Blaugrau bis schwarzblau. Ziemlich seifen-, alkali-, säure- und lichtecht.

Benzoschwarzblau 5 G (By). Färbemethode und Eigenschaft wie Benzoschwarzblau G, jedoch grünstichiger als dieses. Sehr licht- und waschecht, ziemlich säure- und alkaliecht.

Benzoschwarzblau R (By). Färbemethode und Eigenschaft wie Benzoschwarzblau G.

Brillantazurin B (By). Gefärbt wie Brillantazurin 5 G. Nicht so grünstichig wie Brillantazurin 5 G. Gut alkali-, säure- und waschecht.

Brillantazurin 5 G (By). Gefärbt mit Glaubersalz und phosphorsaurem Natrium. Klares grünliches Blau. Ziemlich licht- und seifenecht, ferner alkali- und säureecht. Durch nachträgliches Kupfern echter und grüner.

Brillantsulfonazurin R (By). Färbemethode und Echtheitseigenschaften wie Sulfonazurin. Ebenfalls auch für Wolle geeignet.

Chicagoblau B (A, By). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Grünstichiges Blau. Sehr wasch- und alkaliecht, wenig licht-, säure- und chlorecht. Gekupfert lichtechter.

Chicagoblau 4 B (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Alkali- und säureecht, ziemlich waschecht. Gekupfert lichtecht.

Chicagoblau 6 B (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Gekupfert grünliches, lebhaftes, sehr lichtechtes Blau.

Chicagoblau R (A, By). Färbemethode und Eigenschaften wie Chicagoblau B, jedoch etwas röther als dieses.

Chicagoblau 2 R (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Chicagoblau B. Marineblau.

Chicagoblau 4 R (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Chicagoblau B. Röther als Chicagoblau 2 R.

Chicagoblau R W (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Chicagoblau B. Gekupfert lichtecht. Auch Halbwollfärberei.

Columbiablau G (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Auch für Wolle.

Columbiablau R (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Columbiablau G.

Columbiaechtblau G G (A). Färbemethode wie Columbiablau G; grüner als dieses. Gut licht-, säure- und alkaliecht.

Diaminazoblau R (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol; ziemlich wasch- und lichtecht. Violettblau.

Diaminazoblau 2 R (C). Gefärbt mit Kochsalz. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol, Naphtylamināther und Amidonaphtolsulfosäure G lebhafte, sehr licht- und gut waschechte blaue Töne.

Diaminblau B (C). Färbemethode und Echtheitseigenschaften wie Diaminblau 3 R. Durch Kupfern lichtechter.

Diaminblau B G (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Gut säureecht.

Diaminblau 6 G (C). Gefärbt wie Diaminblau 3 R. Grünstichiges Blau. Ziemlich wasch-, alkali- und säureecht, wenig lichtecht.

Diaminblau 3 R (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Rothstichiges Blau. Ziemlich licht- und waschecht, alkali- und säureecht.

Diaminblau R W (C). Gefärbt mit Kochsalz. Beim Kupfern licht- und waschechter. Halbwolle und Halbseide.

Diaminbrillantblau G (C). Gefärbt mit Kochsalz. Rothstichiges Blau. Gekupfert lichtechter, matter und röther.

Diaminneublau G (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Ziemlich wasch-, licht- und alkaliecht. Beim Kupfern matter.

Diaminneublau R (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Ziemlich wasch- und lichtecht. Gekupfert wasch- und lichtechter.

Diaminogenblau B B (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol sehr wasch- und vor allem lichtecht.

Diaminogenblau G (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol sehr wasch- und vor allem lichtecht.

Diaminreinblau F F (C). Gefärbt mit Kochsalz. Beim Kupfern licht- und waschechter.

Diazoblau (By). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife (rothviolett). Diazotirt und entwickelt mit Entwickler A klares Blau. Gut waschecht.

Diazorothblau 3R (By). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Corinthfarben. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol röthliches Marineblau. Gut alkali- und säureecht, ziemlich waschecht.

Diazurin B (By). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Diazotirt und entwickelt mit Entwickler A Marineblau. Gut waschecht.

Direktblau B (Ges). Gefärbt mit Soda und Kochsalz. Ziemlich waschecht, besonders lichtecht.

Direktindigoblau (Ges). Gefärbt mit Kochsalz.

Erikblau GG (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Gut alkali- und säureecht, ziemlich licht- und waschecht. Gekupfert licht- und waschechter.

Helgolandblau (Griesh). Gefärbt mit Kochsalz. Gekupfert lichtechter.

Naphtazurin BB (Oe). Färbemethode und Eigenschaften wie Naphtazurin G.

Naphtazurin G (Oe). Gefärbt mit Kochsalz und Seife. Grünstichiges Blau. Säure- und alkaliecht, mässig waschecht, wenig chlorecht.

Naphtazurin R (Oe). Färbemethode und Eigenschaften wie Naphtazurin G; jedoch röther als dieses.

Naphtylblau BB (B). Gefärbt mit phosphorsaurem Natrium, Kochsalz und Seife. Ziemlich alkali- und säureecht, wenig waschecht.

Oxaminblau B (B). Gefärbt mit Glaubersalz. Gut lichtecht. Gekupfert lichtechter. Ziemlich alkaliecht.

Oxaminblau 3R (B). Gefärbt mit Glaubersalz. Diazotirt und entwickelt waschechte Färbungen von guter Licht-, Säure- und Alkaliechtheit.

Phenaminblau B (B). Gefärbt mit Glaubersalz. Ziemlich licht-, wasch- und säureecht. Gekupfert nicht lichtechter. Mit Kaliumbichromat behandelt lichtechter.

Phenaminblau G (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Phenaminblau B. Grüner als dieses. Mit Kupfervitriol oder Kaliumbichromat behandelt lichtechter.

Phenaminblau R (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Phenaminblau B. Röther als dieses. Mit Kupfervitriol oder Kaliumbichromat behandelt lichtechter.

Sambesiblau B (A). Gefärbt mit Glaubersalz, Soda und Seife. Indigoblau. Diazotirt und entwickelt mit m-Toluylendiamin Tiefschwarz; mit Naphtylaminäther tiefes Indigoblau; sehr wasch-, alkali- und säureecht, ziemlich lichtecht.

Sambesiblau BX (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Sambesiblau B. Mit Amidonaphtoläther entwickelt waschechtes Marineblau.

Sambesiblau R (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Sambesiblau B.

Sambesiblau RX (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Sambesiblau R. Mit Amidonaphtoläther entwickelt waschechtes Marineblau.

Sulfonazurin (By). Gefärbt mit Glaubersalz und Natriumacetat. Grünstichiges Blau. Ziemlich wasch-, alkali- und säureecht, wenig lichtecht. Auf Wolle werden mit diesem Farbstoffe im neutralen Bade rein blaue, sehr wasch-, walk- und säureechte Färbungen erzielt, die auch gut lichtecht sind.

Die violetten substantiven Baumwollfarbstoffe.

Azocorinth (Oe). Gefärbt mit Pottasche und Seife. Seifenecht, ziemlich licht- und säureecht.

Azomauve B (Oe). Gefärbt mit Soda und Seife. Rothstichig Grau- bis Schwarzviolett. Ziemlich wasch-, säure- und alkaliecht, wenig lichtecht. Diazotirt und entwickelt mit m-Toluylendiamin Schwarz, wasch- und alkaliecht.

Azomauve R (Oe). Färbemethode und Eigenschaften wie Azomauve B, jedoch etwas röther. Diazotirt und entwickelt mit m-Toluylendiamin: Tiefschwarz, wasch- und alkaliecht.

Azoviolett (By). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Ziemlich licht-, wasch-, säure- und alkaliecht. Gekupfert licht- und waschechter, blauer.

Benzindamin (Griesh). Gefärbt mit phosphorsaurem Natrium. Rothblau. Säure-, wasch- und lichtecht. Gekupfert waschechter.

Benzoviolett R (By). Gefärbt mit Kochsalz. Etwas blauer als Heliotrop BB. Alkaliecht, ziemlich wasch- und säureecht.

Congocorinth B (By). Gefärbt mit Pottasche und Seife. Ziemlich licht-, weniger säureecht.

Congocorinth G (By). Gefärbt mit Pottasche und Seife. Ziemlich licht-, weniger säureecht.

Congoviolett, Bordeaux COV (A), **Bordeaux extra** (By). Gefärbt mit Kochsalz. Alkali- und säureecht, wenig lichtecht. Hauptsächlich für Wolle, ziemlich lichtecht.

Diaminviolett N (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Waschecht, ziemlich säure- und lichtecht.

Diazurin B (By). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Roth bis violett. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol dunkles Marineblau. Ziemlich waschecht, säure- und alkaliecht.

Diazurin G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Diazurin B. Entwickelt mit β-Naphtol Schwarzblau, mit Aethyl-β-Naphtylamin Grünschwarz.

Heliotrop B (By). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Rothviolett. Alkaliecht, ziemlich wasch- und säureecht, wenig lichtecht. Gekupfert wasch- und lichtechter.

Heliotrop BB (By). Färbemethode und Echtheitseigenschaften wie Heliotrop B, jedoch blauer als dieses.

Hessischviolett (L). Gefärbt mit Borax und Kochsalz. Wenig licht- und säureecht.

Oxaminviolett (B). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Diazotirt und entwickelt waschechte Färbungen; gut licht-, säure- und alkaliecht.

Die braunen substantiven Baumwollfarbstoffe.

Baumwollbraun A (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Pottasche. Blaustichiges Braun. Diazotirt und entwickelt mit m-Phenylendiamin waschechter und dunkler.

Baumwollbraun N (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Baumwollbraun A. Kastanienbraun.

Benzobraun B (By). Gefärbt mit Kochsalz. Rothbraun. Alkaliecht, ziemlich wasch- und säureecht.

Benzobraun BR (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Benzobraun B.

Benzobraun BX (By). Gefärbt wie Benzobraun B.

Benzobraun G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Benzobraun B. Gelbbraun.

Benzobraun GG (By). Färbemethode wie Benzobraun B. Gelbbraun.

Benzobraun NB (By). Gefärbt mit Kochsalz. Nussbraun.

Benzobraun NBR (By). Gefärbt mit Kochsalz. Nussbraun.

Benzobraun NBX (By). Gefärbt mit Kochsalz. Nussbraun.

Benzobraun R extra (By). Gefärbt mit Kochsalz. Orangebraun.

Benzobraun 5 R (Bg). Gefärbt wie Benzobraun B. Terracottabraun.

Benzochrombraun B (By). Gefärbt mit Glaubersalz. Ziemlich lichtecht. Gekupfert und chromirt wasch- und lichtecht.

Benzochrombraun G (By). Gefärbt mit Glaubersalz. Lichtecht. Gekupfert und chromirt wasch- und lichtecht.

Benzochrombraun R (By). Gefärbt mit Glaubersalz. Ziemlich lichtecht. Gekupfert und chromirt wasch- und lichtecht.

Benzodunkelbraun (By). Gefärbt mit Kochsalz. Gut für Halbwolle geeignet.

Benzoschwarzbraun (By). Gefärbt mit Kochsalz.

Catechubraun FR (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Durch Behandlung mit Kaliumbichromat und Kupfervitriol licht- und waschecht.

Catechubraun FDR (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Catechubraun FR.

Catechubraun GR (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Catechubraun FR.

Catechubraun 2 GR (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Catechubraun FR.

Chicagobraun B (Gg). Gefärbt mit Kochsalz.

Chicagobraun GG (Gg). Gefärbt mit Kochsalz.

Chloraminbraun G (By). Gefärbt mit Seife. Orangebraun. Sehr licht-, ferner alkali-, säure- und waschecht.

Chromanilbraun GG (A). Gefärbt mit Kochsalz. Gekupfert und chromirt gut wasch- und lichtecht, ferner alkali- und säureecht. Gelbbraun.

Chromanilbraun R (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Chromanilbraun GG. Rothbraun.

Congobraun G (A). Gefärbt mit Kochsalz. Gelbstichiges Braun. Lichtecht.

Congobraun R (A). Gefärbt mit Kochsalz. Rothstichiges Braun. Lichtecht.

Diaminbraun B (C). Färbemethode wie Diaminbraun V. Lichtecht. Nachbehandelt mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat lebhaftes Braun, waschecht.

Diaminbraun 3 G (C). Färbemethode wie Diaminbraun V. Gelbstichiges Braun. Gekupfert licht- und waschechter, säureecht.

Diaminbraun M (C). Färbemethode wie Diaminbraun V. Lichtecht. Durch Behandlung mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat sehr

waschecht. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol oder m-Phenylendiamin dunkles Braun. Waschecht.

Diaminbraun V (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Violettbraun. Diazotirt und entwickelt mit m-Phenylendiamin tiefes Braun. Sehr waschecht.

Diaminbronze G (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Ziemlich wasch-, alkali- und säureecht, mässig lichtecht.

Diamincatechin B (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Durch Behandlung mit Kaliumbichromat und Kupfervitriol wasch- und lichtecht, säure- und alkaliecht.

Diamincatechin G (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Diamincatechin B.

Diamincatechu (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Violett. Diazotirt und entwickelt mit warmer Sodalösung Catechubraun. Wasch- und alkaliecht, säure- und lichtecht. Entwickelt mit Phenol Rothbraun, mit Amidodiphenylamin Dunkelbraun.

Diazobraun G (By). Gefärbt mit Kochsalz. Violettbraun. Diazotirt und entwickelt mit Entwickler A und H, C und E Tiefbraun, sehr waschecht, gut alkali- und säureecht.

Diazobraun R extra (By). Gefärbt mit Kochsalz. Diazotirt und entwickelt mit warmer Sodalösung Catechubraun, mit Entwickler A und H Braunschwarz. Wasch- und alkaliecht.

Diazobraun V (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Diazobraun G, jedoch etwas blauer.

Diphenylbraun BN (Gg). Gefärbt mit Kochsalz. Säureecht.

Direktbraun J (Ges). Färbemethode und Eigenschaften wie Benzobraun B. Gelbliches Braun. Ziemlich säure-, alkali- und lichtecht.

Direktbronzebraun (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Direktechtbraun B. Olivbraun.

Direktechtbraun B (By). Gefärbt mit Kochsalz und Seife. Alkali- und lichtecht. Braun mit violetter Uebersicht.

Direktechtbraun GG (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Direktechtbraun B. Nussbraun.

Hessischbraun 2 BN (L). Gefärbt mit Kochsalz und Pottasche. Rothstichiges Braun.

Hessischbraun 2 M (L). Färbemethode und Eigenschaften wie Hessischbraun 2 BN, blauer als dieses.

Mikadobraun B (L). Gefärbt mit viel Kochsalz. Säureecht, ziemlich wasch- und alkaliecht, mässig lichtecht.

Mikadobraun G (L). Färbemethode und Eigenschaften wie Mikadobraun B.

Mikadobraun 3 GO (L). Färbemethode und Eigenschaften wie Mikadobraun B.

Mikadobraun M (L). Färbemethode und Eigenschaften wie Mikadobraun B.

Sambesibraun G (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Corinthbraun. Gut licht-, alkali- und säureecht. Diazotirt und entwickelt mit m-Toluylendiamin Catechubraun. Waschecht.

Sambesibraun GG (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Stumpfes Violett. Diazotirt und entwickelt mit m-Toluylendiamin Catechubraun, gelber als mit Sambesibraun G. Waschecht.

Terra Cotta F (Gg). Gefärbt mit Kochsalz und Seife. Röthliches Braun.

Thiazinbraun G (B). Gefärbt mit Glaubersalz ohne Soda. Gelbstichiges Braun. Ziemlich licht- und waschecht, gut säureecht.

Thiazinbraun R (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Thiazinbraun G, röther als dieses.

Toluylenbraun B (Oe). Gefärbt mit Kochsalz. Blaustichiges Braun. Alkali-, wasch- und säureecht, mässig lichtecht.

Toluylenbraun G (Oe). Färbemethode und Eigenschaften wie Toluylenbraun B. Gelbbraun. Diazotirt und entwickelt mit m-Toluylendiamin Tiefbraun. Waschecht.

Toluylenbraun M (Oe). Färbemethode und Eigenschaften wie Toluylenbraun B. Blaustichiges Braun.

Toluylenbraun R (Oe). Färbemethode und Eigenschaften wie Toluylenbraun B. Kastanienbraun.

Die grauen und schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffe.

Benzochromschwarz B (By). Gefärbt mit Kochsalz. Dunkelblau. Gut lichtecht. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat und Kupfervitriol Tiefschwarz. Vorzüglich licht-, alkali- und säureecht.

Benzochromschwarz N (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Benzochromschwarz B.

Benzoechtgrau (By). Gefärbt mit Kochsalz und Soda. Schiefergrau. Gut alkali-, säure- und lichtecht, ziemlich waschecht.

Benzoechtschwarz (By). Gefärbt mit Kochsalz. Diazotirt und entwickelt mit Entwickler H Tiefschwarz. Sehr lichtecht, gut alkali- und säureecht.

Benzograu (By). Gefärbt mit Pottasche. Alkali- und säureecht, mässig lichtecht.

Benzograu S extra (By). Gefärbt mit Kochsalz. Gut licht-, alkali- und säureecht.

Benzoschwarz (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Benzograu.

Benzoschwarz S extra (Bg). Färbemethode und Eigenschaften wie Benzograu S extra.

Columbiachromschwarz BB (A). Gefärbt mit Kochsalz. Graublau bis Schwarzblau. Gekupfert und chromirt Reingrau bis Tiefschwarz. Wasch- und lichtecht, gut säure- und alkaliecht.

Columbiaschwarz B (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Columbiaschwarz R. Nuance zwischen diesem und Columbiaschwarz BB.

Columbiaschwarz BB (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Columbiaschwarz R, jedoch nicht rothstichig wie dieses.

Columbiaschwarz R (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Rothstichiges Schwarz. Gut säureecht, mässig licht- und waschecht.

Diaminblauschwarz E (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol oder Amidonaphtolsulfosäure G gut wasch- und lichtecht.

Diamingrau G (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Ziemlich wasch- und lichtecht.

Diaminschwarz BO (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Blau-

stichiges Schwarz. Sonstige Färbemethode und Eigenschaften wie Diaminschwarz RO.

Diaminschwarz BH (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Blaustichiges, ziemlich echtes Schwarz. Diazotirt und entwickelt mit Phenylendiamin gut wasch-, licht- und säureechtes Schwarz.

Diaminschwarz HW (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Grünstichiges Schwarz. Hauptsächlich für Halbwolle geeignet.

Diaminschwarz RO (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol Schwarzblau. Gut licht- und waschecht.

Diaminschwarz ROO (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Diaminschwarz RO.

Diaminschwarzblau B (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Ziemlich wasch- und lichtecht. Gekupfert oder chromirt waschecht.

Diamintiefschwarz Cr (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Ziemlich licht-, wasch- und säureecht. Mit Kaliumbichromat behandelt waschechter.

Diamintiefschwarz RB (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Gut licht- und waschecht. Mit Kaliumbichromat waschechter.

Diamintiefschwarz SS (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Grünschwarz bis Tiefschwarz. Gut licht-, wasch- und säureecht. Chromirt waschechter.

Diazoblauschwarz (By). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Diazotirt und entwickelt mit Entwickler A Blaugrau bis Tiefgrau, mit Resorcin Blauschwarz. Gut wasch-, alkali- und säureecht.

Diazobrillantschwarz B (By). Gefärbt mit Kochsalz und Seife. Diazotirt und entwickelt mit Entwickler A tiefes Blauschwarz. Sehr waschecht. Entwickelt mit warmer Sodalösung Catechubraun. Sehr waschecht.

Diazobrillantschwarz R (By). Gefärbt mit Kochsalz und Seife. Diazotirt und entwickelt mit Entwickler A rothstichiges Schwarz. Sehr wasch-, alkali- und säureecht, ziemlich lichtecht. Entwickelt mit warmer Sodalösung Catechubraun. Sehr waschecht.

Diazoschwarz B (By). Gefärbt mit Kochsalz und Soda. Diazotirt und entwickelt mit Entwickler A und H gut waschecht, ferner auch ziemlich lichtecht.

Diazoschwarz G (By). Gefärbt wie Diazoschwarz B. Diazotirt und entwickelt mit Entwickler A und H gut waschechtes und auch lichtechtes Schwarz.

Diazoschwarz H (By). Gefärbt wie Diazoschwarz B. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol etwas blaustichiges Schwarz; mit $^2/_3$ Entwickler A und $^1/_3$ Entwickler H bräunliches Schwarz.

Diazoschwarz R (By). Gefärbt wie Diazoschwarz B. Rothstichiges Blau. Diazotirt und entwickelt mit Entwickler A und H gut waschechtes und auch lichtechtes Schwarz.

Diazoschwarz R extra (By). Gefärbt mit Kochsalz. Marineblau. Licht-, alkali- und säureecht. Diazotirt und entwickelt mit Entwickler A und H Violett und Tiefschwarz. Waschechter. Die entwickelten Färbungen sind gekupfert lichtechter.

Diphenylblauschwarz (Gg). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Ziemlich wasch-, licht-, alkali- und säureecht.

Diphenylechtschwarz (Gg). Gefärbt mit Kochsalz und Soda. Gut licht-, wasch- und säureecht.

Direktblauschwarz B (By). Gefärbt mit Kochsalz. Gut säure-, alkali- und lichtecht.

Direktblauschwarz N (By). Gefärbt mit Kochsalz. Gut säure-, alkali- und lichtecht.

Direktgrau B (Ges). Gefärbt mit Soda. Grau bis schwarzblau. Gut lichtecht, ziemlich waschecht.

Direktgrau R (Ges). Färbemethode und Eigenschaften wie Direktgrau B. Röthliches Grau. Gut lichtecht, ziemlich waschecht.

Direkttiefschwarz G (By). Gefärbt mit Kochsalz. Grüner als Direkttiefschwarz R. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol grünlich Schwarz. Waschecht.

Direkttiefschwarz R (By). Gefärbt mit Kochsalz. Gut wasch-, alkali-, säure- und lichtecht.

Direkttiefschwarz T (By). Gefärbt mit Kochsalz. Gut säure-, alkali- und lichtecht.

Halbwollschwarz (C). Färbt Wolle und Baumwolle im glaubersalzhaltigen Bade ziemlich gleichmässig an. Gut licht- und säureecht, ziemlich waschecht.

Halbwollschwarz S (C). Färbt Wolle und Baumwolle im glaubersalzhaltigen Bade ziemlich gleichmässig an.

Nyanzaschwarz B (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Diazotirt und entwickelt mit m-Phenylendiamin Schwarz, mit β-Naphtol Tiefindigoblau. Waschecht.

Oxydiaminschwarz N (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Gut licht-, wasch-, säure- und alkaliecht.

Oxydiaminschwarz NF (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Blaustichiges Schwarz. Gut wasch- und auch lichtecht.

Oxydiaminschwarz NR (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Oxydiaminschwarz NF. Violettes Schwarz.

Oxydiaminschwarz SOOO (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Soda. Gut licht-, wasch-, säure- und alkaliecht.

Sambesigrau B (A). Gefärbt mit Kochsalz. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol blaustichiges Grau; mit Resorcin grünstichiges Grau; mit m-Toluylendiamin bräunliches Grau bis Schwarz; mit Amidonaphtoläther Marineblau. Waschecht.

Sambesischwarz B (A). Gefärbt mit Kochsalz. Blaugrau bis schwarzblau. Gekupfert grauer, stumpfer, lichtechter. Diazotirt und entwickelt mit Amidonaphtoläther Indigoblau. Gut wasch- und lichtecht.

Sambesischwarz D (A). Gefärbt mit Kochsalz. Diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol blaustichiges Schwarz; mit Resorcin grünliches Schwarz; mit m-Toluylendiamin Schwarz. Alkali-, säure-, licht- und waschecht.

Sambesischwarz F (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Sambesischwarz B, jedoch violetter als dieses. Entwickelt mit m-Toluylendiamin Tiefschwarz.

Taboraschwarz (A). Gefärbt mit Glaubersalz und Seife. Säure- und alkaliecht, ziemlich waschecht, wenig lichtecht. Diazotirt und entwickelt dunkles Blauschwarz, waschechter.

Triamintiefschwarz B (Ges). Gefärbt mit Kochsalz. Dunkelblau.

Diazotirt und entwickelt mit Entwickler N rothstichiges Blauschwarz: mit Entwickler T Tiefschwarz. Lichtecht.

Triamintiefschwarz BT (Ges). Gefärbt mit Kochsalz. Dunkelblau. Diazotirt und entwickelt mit Entwickler N rothstichiges Blauschwarz: mit Entwickler T Tiefschwarz. Lichtecht.

Triamintiefschwarz BX (Ges). Gefärbt mit Kochsalz.

Triamintiefschwarz GX (Ges). Gefärbt mit Kochsalz.

Violettschwarz (B). Gefärbt mit Seife. Ziemlich licht- und waschecht.

Die basischen Farbstoffe.

Die basischen Farbstoffe, salzsaure, schwefelsaure, oxalsaure etc. Salze gewisser organischer Farbbasen, färben die Baumwolle, wenn sie mit Tannin, Türkischrothöl oder anderen sauren Beizen vorgebeizt ist, in neutralem oder schwach saurem Bade, die Wolle ohne Vorbeize im neutralen oder schwach sauren Bade und die Seide ohne Vorbeize im neutralen oder schwach sauren Bade.

Ein Theil dieser Farbstoffe ist in Wasser, alle aber sind in Alkohol löslich.

Durch Alkalien werden aus den wässerigen Lösungen grösstentheils die freien Farbbasen ausgeschieden, die in Wasser unlöslich sind und für sich keine färbenden Eigenschaften besitzen. Alkalische Bäder, oder solche, die Calcium- und Magnesiumkarbonat enthalten, sind daher beim Färben mit basischen Farbstoffen zu vermeiden.

Die Nuance eines basischen Farbstoffes hängt nicht von der mit der Farbbase verbundenen Säure ab — die salzsauren, schwefelsauren, oxalsauren Salze ein und derselben Base zeigen alle die gleiche Nuance, nur durch die Krystallform, ihre Löslichkeit etc. unterscheiden sie sich. Für die Baumwollfärberei ist die Eigenschaft der gelösten salz- etc. sauren Salze der Farbbasen, sich mit Gerbsäuren zu unlöslichen gerbsauren Salzen umzusetzen, von der grössten Wichtigkeit.

Die Baumwolle ist den basischen Farbstoffen gegenüber zu indifferent, um sie festhalten zu können; es ist dazu eine saure Beize nöthig, die im Stande ist, aus der Farbstofflösung ein unlösliches Salz der Farbbase niederzuschlagen. Bei der Wolle und der Seide ist die Zuhülfenahme einer solchen Beize unnöthig, diese Fasern enthalten selbst saure Gruppen. Für den Farbenton ist es gleichgiltig, mit welcher sauren Beize die Baumwolle behandelt wurde, die einzelnen basischen Farbstoffe erzeugen mit den verschiedenen Beizen die gleiche Nuance.

Die Farbstoffe dieser Klasse haben eine ausserordentliche Färbekraft, und die Färbungen, die sie erzeugen, sind meistens durch Schönheit und Reinheit des Tones ausgezeichnet. Ihre Licht-, Luft- und Seifenechtheit dagegen ist mit einigen Ausnahmen meistens gering.

Durch starke Schwefelsäure werden eine Anzahl der basischen Farbstoffe ohne wesentliche Aenderung ihrer Nuance in Sulfosäuren und damit in die Reihe der „sauren Farbstoffe“ übergeführt.

Die Anwendung der basischen Farbstoffe. Die basischen Farbstoffe, die ersten Anilinfarbstoffe, welche in grösseren Mengen hergestellt wurden, werden auch jetzt noch vielfach in den Färbereien und Druckereien verwendet; sie haben jetzt viel von ihrer ursprünglichen

Bedeutung verloren. Die substantiven Baumwollfarbstoffe haben sie theilweise in der Baumwollfärberei ersetzt, und in der Wollfärberei sind sie theilweise durch die sauren Wollfarbstoffe verdrängt worden. Für den Seidenfärber, welcher gewöhnlich nur auf die Schönheit und nicht auf die Echtheit seiner Färbungen zu sehen hat, sind sie noch von hoher Wichtigkeit. Jute wird häufig mit basischen Farbstoffen gefärbt. Beim Färben in saurer Flotte ist zu beachten, dass ein grösserer Ueberschuss von Säure ein vollständiges Erschöpfen des Bades an Farbstoff verhindert.

Beim Auflösen der basischen Farbstoffe ist besondere Sorgfalt zu beobachten, damit nicht Flecken und Streifen auf der Waare entstehen. Am besten verwendet man Kondensationswasser oder mit Essigsäure schwach angesäuertes reines Wasser. Die beste Lösungswärme ist 80°, da manche Farbstoffe, wie Auramin, Kochhitze nicht aushalten. Man verfährt am besten in der Weise, dass man heisses Wasser über den Farbstoff giesst und gut umrührt oder man erwärmt den Farbstoff in einem doppelwandigen, mit Dampf geheizten Kessel, nicht über freier Flamme, und rührt fleissig um. Im Allgemeinen erfordern die basischen Farbstoffe etwa das 250fache ihres Gewichtes an heissem Wasser zum Lösen (Knecht, Rawson und Löwenthal).

Anwendung auf Baumwolle. Für helle Nuancen muss die Baumwolle vorher gebleicht werden, für dunklere Nuancen dagegen ist das Bleichen unnöthig, in diesem Falle wird die Baumwolle nur 2 bis 3 Stunden mit Wasser, dem vortheilhaft Soda zugesetzt wird, abgekocht.

Einige basische Farbstoffe lassen sich zwar durch einfaches Umziehen der ungebeizten Baumwolle in einem lauwarmen Bade, das nur die Farbstofflösung ohne sonstigen Zusatz enthält, auf Baumwolle färben; diese Färbungen sind aber sehr wenig beständig gegen Wasser und sonstige Agentien. Im Allgemeinen ist es daher geboten, die Baumwolle vor dem Färben zu beizen. Hiezu können dienen 1. Tannin, 2. Türkischrothöl, 3. Farbstoffe, die mit basischen Farbstoffen Lacke bilden.

Tannin-Antimonbeize. Die meisten basischen Farbstoffe fixiren sich am echtesten auf Tannin-Antimonbeize. Bringt man mit Tannin gebeizte Baumwolle in eine Lösung eines basischen Farbstoffes, so bildet sich in der Faser ein aus gerbsaurer Farbbase bestehender Lack, der aber in überschüssiger Gerbsäure löslich ist und durch Waschen mit Wasser entfernt werden kann. Behandelt man dagegen die mit Tannin gebeizte Baumwolle mit einer Brechweinsteinlösung, so bildet sich in der Faser unlösliches, gerbsaures Antimon und dieses ist ebenso wie freie Gerbsäure im Stande, mit basischen Farbstoffen Lacke zu bilden, die aber nun nicht in überschüssiger Gerbsäure löslich sind, sondern waschecht auf der Fasser haften. Es sind also zum Präpariren der Baumwolle mit dieser Beize zwei Bäder nöthig, das Tannin- und das Brechweinsteinbad.

Das Tanninbad besteht aus einer Auflösung von Tannin in Wasser. Die Menge des Tannins, die sich auf der in dieses Bad gebrachten Baumwolle fixirt, hängt ab von der Konzentration des Bades und von der Zeitdauer, während welcher die Waare in dem Bad liegen bleibt. Es kann also die Baumwolle entweder durch kurzes Verweilen der Waare

in einer konzentrirten oder längeres Verweilen in einer verdünnten Lösung mit einer bestimmten Menge Tannin beladen werden. Erstere Methode wird bei Geweben angewandt; man pflatscht mit einer Lösung von 20 g Tannin im Liter und passirt dann durch ein Bad, das im Liter 10 g Brechweinstein und 2 g Krystallsoda enthält. Zum Beizen von Garn und loser Baumwolle nimmt man für das Tanninbad soviel Wasser, dass die Baumwolle darin noch bequem hantirt werden kann, und bemisst die Tanninmenge auf durchschnittlich 5% vom Gewicht der Waare. Für 10 kg Garn wären also z. B. nöthig etwa 1/2 kg Tannin gelöst in 200 l Wasser. Man bringt die Waare in das ca. 60° warme Bad, zieht 1/2 Stunde um und lässt dann, je nachdem sie für helle oder dunkle Nuancen bestimmt ist, 2 bis 12 Stunden in dem Bade liegen. Für weniger klare und dunkle Töne wendet man statt des Tannins eine Abkochung von Sumach oder einem ähnlichen, Gerbsäure enthaltenden Material an. 1 Thl. Tannin entspricht der Abkochung von 8 bis 10 Thln. Sumach. Besonders zu beachten ist, dass das Beizen nur in Holzgefässen vorgenommen werden darf; jede Berührung mit Eisen erzeugt Flecken auf der Waare. Die Tannin- und Sumachbäder werden nicht erschöpft, sondern können nach jeweiligem erneutem Zusatz von 1/2 bis 2/3 der ursprünglich vorhandenen Beize wieder benutzt werden. Die aus dem Bad genommene Waare wird gut abgewunden oder abgeschleudert und kommt dann ohne vorheriges Spülen in das Brechweinsteinbad.

Das Brechweinsteinbad hat, wie oben auseinandergesetzt, den Zweck, das von der Baumwolle aufgenommene Tannin als gerbsaures Antimon zu fixiren. Es besteht aus einer Lösung von 1/4 kg Brechweinstein, gelöst in ca. 200 l Wasser. Der Brechweinstein kann auch durch ein anderes Antimonsalz, z. B. Doppeltantimonfluorid (Fluorantimon-Fluornatrium [G. Stein]), Antimonsalz (Fluorantimon-Ammoniumsulfat), ferner Antimonoxalat, oder, jedoch weniger gut, durch essigsaures Zink, Zinnsalz, Aluminiumsalze etc. ersetzt werden. Man zieht die Waare 1/2 Stunde in dem Bade um, ohne zu erwärmen, nimmt dann heraus, spült und färbt.

Für dunkle, namentlich dunkelblaue Waaren ist es vortheilhaft, den Brechweinstein durch holzessigsaures Eisen zu ersetzen. Man verwendet hiezu 200 l Wasser, ca. 2 l holzessigsaure Eisenlösung von 10° Bé. Dadurch erhält man einen grauen Grund und erzielt beim Färben eine bedeutende Ersparniss an Farbstoff.

Um nur mechanisch anhängendes, gerbsaures Antimon oder Eisen zu entfernen, ist es unbedingt erforderlich, nach der Brechweinstein- oder Eisenpassage sehr sorgfältig zu spülen. Die Thatsache, dass Färbungen auf Tanninbeize häufig abrussen, hat fast immer ihren Grund in dem mangelhaften Spülen der gebeizten Baumwolle. Will man der gebeizten Baumwolle einen besonders weichen Griff verleihen, so bringt man sie noch in ein Bad mit 300 g Marseiller Seife auf 200 l Wasser, zieht 1/2 Stunde ohne zu erwärmen um und spült dann wieder. (Vorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik.)

Türkischrothöl-Thonerdebeize. Die in dem Türkischrothöl enthaltenen Säuren bilden ebenso wie die Gerbsäure mit basischen Farbstoffen gefärbte Lacke, sie werden ebenso wie die Gerbstoffe durch Metallsalz, in diesem Falle Aluminiumsalze, auf der Baumwoll-

faser fixirt. Die Färbungen sind lebhafter als die mit Tannin erhaltenen, jedoch nicht waschecht.

Die Türkischrothöl-Thonerdebeize erfordert für 10 kg Baumwollgarn ein Bad mit 20 l Wasser und 2 kg Türkischrothöl oder 2 kg Marseiller Seife. Die Baumwolle wird in kleinen Parthien von 4 bis 500 g 2 bis 3 Minuten lang in das Bad eingeweicht und ausgewunden. Diese Operation wird ein zweites und drittes Mal wiederholt, dann werden die Garne bei mässiger Temperatur getrocknet. Nun lässt man ein laues Bad folgen, das auf 200 l Wasser 1 l essigsaure Thonerdelösung von 6° Bé. enthält, zieht 30 Minuten lang um, spült, windet aus, bringt in ein schwaches Seifenbad darauf 200 l Wasser, das ca. 200 g Marseiller Seife enthält, zieht auch hier 1/4 Stunde lang um und wäscht gut aus.

Farbstoffe als Beizen. Wie oben bereits angeführt wurde, können substantive Baumwollfarbstoffe die Rolle einer Beize für basische Farbstoffe übernehmen. Lösungen substantiver Farbstoffe geben beim Mischen mit den wässrigen Lösungen basischer Farben Niederschläge. Wird daher die substantiv gefärbte Baumwolle nochmals mit einem basischen Farbstoffe übergefärbt „übersetzt“, so wird der letztere verhältnissmässig waschecht durch den substantiven Farbstoff fixirt.

Die nach der einen oder anderen Methode vorgebeizte Baumwolle wird nach dem Spülen direkt in das Färbebad gebracht. Man beginnt immer kalt zu färben und erwärmt nur langsam. Bei den meisten Farbstoffen genügt eine Endtemperatur von 40 bis 50°. Höheres Erhitzen ist zu vermeiden, da hiedurch die Färbungen leicht an Lebhaftigkeit einbüssen. Es ist zur Erzielung egaler Färbungen erforderlich, die Farbstofflösung dem Bade während des Färbens allmälig zuzusetzen; auch ist bei hellen Nuancen oft ein kleiner Zusatz von Alaun (1 bis 2%) von Vortheil, der ein zu rasches Anfallen der Farbstoffe auf die Faser verhindert.

Anwendung auf Leinen. Die Flachsfaser wird ebenso wie die Baumwolle gefärbt.

Anwendung auf Jute. Die Jute bedarf keiner Beize, um die basischen Farbstoffe aufzunehmen; diese werden ohne jeden Zusatz bei 60 bis 80° verfärbt.

Anwendung auf Wolle. Zum Färben der Wolle mit basischen Farbstoffen ist eine Beizung dieser Faser nicht nothwendig. Man färbt in anfangs 50° warmem und schliesslich kochendem Farbbade ohne jeden Zusatz während 1/4 bis 1/2 Stunde, lässt im Bade auf 60° erkalten, ringt aus, wäscht und trocknet. Ist das Wasser der Farbflotte kalkkarbonathaltig oder ist die Wolle von den dem Färben vorausgehenden Operationen her nicht ganz alkalifrei, so ist ein Zusatz einer geringen Menge Säure, wie Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Natriumbisulfat, Alaun zum Färbebade geboten, da anderenfalls durch die alkalisch reagirnden Verunreinigungen des Wassers und der Wolle ein Theil der Farbbase ausgefällt oder zur Aufnahme durch die Faser untauglich gemacht wird. Ein Ueberschuss von Säure jedoch ist zu vermeiden, denn hiedurch wird das Aufziehen des Farbstoffes auf die Faser verhindert.

Anwendung auf Seide. Die Seide wird, ohne vorher gebeizt zu sein, im neutralen oder im mit Essigsäure, Schwefelsäure etc. schwach angesäuerten Bade gefärbt. Meistens setzt man zur Erzeugung leb-

hafterer Nuancen dem Färbebade die bei dem Entbasten der Seide mit Kernseife gewonnene, den Seidenleim enthaltende, sogen. Bastseife hinzu und versetzt mit Essigsäure u. dgl. bis zur schwach sauren Reaktion (Gebrochenes Bastseifenbad). Man bringt die Seide in das lauwarme Bad ein, erwärmt unter allmäligem Zusatz der Farbstofflösung langsam auf 85°, unter Umständen bis zum Kochen. Wenn die Waare den geforderten Farbenton angenommen hat, wird sie ausgerungen, gewaschen und durch ein schwaches Säurebad — 100 g H_2SO_4 von 66° Bé. oder 150 g Essigsäure von 6° Bé. oder 100 g Weinsäure krystallisirt auf 20 l Wasser — genommen, „avivirt". Nach dem Aviviren wird sie ohne zu spülen getrocknet.

Anwendung auf Halbwolle und Halbseide. Um in der Halbwolle sowohl Baumwolle als auch Wolle gleichmässig zu färben, färbt man zuerst mit saurem Farbstoffe die Wolle, beizt hierauf bei höchstens 50° die Baumwolle mit Tannin und Antimonsalz und färbt hierauf in der Kälte auch die tannirte Baumwolle mit basischen Farbstoffen auf gleiche Stärke.

Halbseide wird zuerst mit basischen Farbstoffen gefärbt, wobei nur die Seide gedeckt wird, dann wird ebenfalls mit Tannin und Brechweinstein behandelt und nun in der Kälte abermals mit basischen Farbstoffen gefärbt. Die Baumwolle nimmt jetzt den basischen Farbstoff auf, während die Seide bei niedriger Temperatur sich nur wenig tiefer färbt.

Die rothen basischen Farbstoffe.

Acridinroth 3 B (L). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Gut waschecht, ziemlich lichtecht.

Brillantrhodulinroth (By). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Sehr lebhaftes Roth. Gut licht-, wasch-, säure- und alkaliecht. Papierfärberei, Seidenfärberei, Baumwolldruck, Halbseidendruck.

Fuchsin, Diamantfuchsin, Rubin, Magenta, Anilinroth (A, By, B, C, M). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize, Tannin-Zinnbeize oder auch Türkischrothöl-Thonerdebeize im neutralen Bade. Ziemlich waschecht, wenig lichtecht. Die lebhaften Färbungen auf Türkischrothöl-Thonerdebeize auch wenig waschecht. Zusammen mit anderen basischen Farbstoffen dient Fuchsin zur Herstellung der verschiedensten Farbtöne. Baumwolldruck, Halbseidendruck.

Wolle wird durch Fuchsin im 70 bis 80° warmen Bade ohne weiteres gefärbt. Lebhaftere Farben erhält man nach Zusatz von 2 bis 4% Seife. Die Farben sind nicht licht- und walkecht, sie schmutzen ab.

Seide färbt man bei 50 bis 60° in einem schwach mit Essigsäure oder Weinsäure angesäuerten Bade oder im schwachen Seifenbade mit der Farbstofflösung. Nach dem Färben wird im mit Weinsäure oder Essigsäure angesäuertem Bade geschönt.

Als Nebenprodukte der Fuchsinfabrikation finden sich Cerise, Grenat und Marron im Handel.

Indulinscharlach (B). Findet im Kattundruck Verwendung (Tanninbeize). Gut wasch- und lichtecht.

Magdalaroth, Naphtalinroth, Naphtalinrosa, Naphtalinscharlach, Sudanroth (Dur). Findet nur in der Seidenfärberei für helle rosa,

schwach fluorescirende Töne Verwendung. Man färbt im schwach sauren Seifenbade bei 50 bis 60° und avivirt in verdünnter Essigsäure. Ziemlich licht-, säure- und alkaliecht.

Neufuchsin O (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Fuchsin. Farbstoff ist leichter löslich als dieses und erzeugt blauere Nuancen als die blauesten Fuchsinmarken. Baumwolldruck.

Neutralroth, Toluylenroth (C, Dur). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Blauroth. Wenig wasch- und lichtecht.

Pyronin B (L). Tannirte Baumwolle wird im neutralen Bade gefärbt. Blaurothe Töne. Ziemlich wasch- und säureecht, mässig lichtecht.

Pyronin G (L). Färbemethode und Eigenschaften wie Pyronin B. Seide wird von beiden im neutralen Bade schön rosa gefärbt. Baumwolldruck.

Rhodamin B (B, By, M). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize oder Türkischrothöl-Thonerdebeize im neutralen Bade. Auf letzterer Beize werden Rosatöne von hervorragender Klarheit erhalten. Die Färbungen auf Tannin-Antimonbeize sind blauer und stumpfer. Wenig lichtecht. Baumwolle kann auch direkt gefärbt werden. Die Färbungen auf Wolle und Seide im sauren Bade zeigen schöne Fluorescenz und sind gut licht- und waschecht. Der Farbstoff findet hauptsächlich für Wolle und Seide Verwendung. Baumwolldruck, Wolldruck, Seidendruck.

Rhodamin 3 B (B, Ges). Dient hauptsächlich zum Färben der Wolle unter Zusatz von Alaun, und der Seide im mit Schwefelsäure gebrochenen Bastseifenbade. Echtheitseigenschaften wie Rhodamin B; blauer als dieses.

Rhodamin G (B, By, M). Färbemethode und Eigenschaften wie Rhodamin B.

Rhodamin 6 G (B, Ges). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Lebhafte Rosatöne; ziemlich wasch- und lichtecht. Auf Seide gleicht es gelbstichigem Eosin; lichtechter als dieses. Baumwolldruck.

Rhodamin S (B, By). Baumwolle wird direkt im schwach essigsauren Bade gefärbt; verhältnissmässig lichtecht. Auf Tannin-Thonerdebeize erhält man feurige und ziemlich wasch- und lichtechte Nuancen.

Rhodulinroth B (By). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Blaustichiges, sehr klares Roth. Gut wasch- und lichtecht. Papierfärberei, Baumwolldruck.

Rhodulinroth G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Rhodulinroth B. Gelbstichiges klares Roth. Baumwolldruck.

Safranin, Safranin T, Safranin extra G, Safranin S, Safranin E, Anilinrosa, Pink (A, B, By, C). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize im schwach essigsauren Bade. Die Rosafärbungen sind ziemlich waschecht, jedoch weniger lichtecht. Baumwolldruck.

Safranin B extra, Phenosafranin (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Safranin. Blaustichiger als dieses.

Tanninheliotrop (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Safranin. Klares Rothviolett. Baumwolldruck.

Die orangen basischen Farbstoffe.

Acridinorange (L). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize im mit Alaun versetzten Bade. Gut wasch- und lichtecht. Lederfärberei. Baumwolldruck.

Tanninorange R (C). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Baumwolldruck.

Die gelben basischen Farbstoffe.

Auramin O (B, By, M). Kann nicht mit Wasser über 80° ohne Zersetzung erwärmt werden. Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Ziemlich licht- und waschecht, wenig chlorecht. Seide wird im neutralen Bade gefärbt. Auch zum Nuanciren basischer Farbstoffe verwendet. Baumwolldruck.

Auramin I, II und III (B, Bg). Schwächere Einstellungen von Auramin O.

Auramin G (B). Auf tannirter Baumwolle werden grünlich gelbe Nuancen erhalten, die die gleichen Echtheitseigenschaften besitzen wie Auramin O.

Benzoflavin (Oe). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Klares Gelb. Ziemlich wasch- und lichtecht.

Flavindulin O (B). Findet im Kattundruck Verwendung. (Tanninbeize.) Gut wasch- und lichtecht.

Neuphosphin G (C). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Echtheitseigenschaften wie Phosphin, grüner als dieses. Seidenfärberei, Lederfärberei. Baumwolldruck.

Phosphin, Chrysanilin, Ledergelb, Anilinorange. Gefärbt wie Fuchsin. Findet hauptsächlich in der Lederfärberei Verwendung.

Thioflavin T (C). Tannirte Baumwolle wird im schwach salzsauren Bade gefärbt. Grünstichiges Gelb. Sehr lichtecht, ziemlich wasch- und chlorecht. Zum Nuanciren anderer Farbstoffe geeignet. Wolle wird im glaubersalzhaltigen, Seide im schwefelsäurehaltigen Bade gefärbt. Baumwolldruck.

Die grünen basischen Farbstoffe.

Azingrün (L). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Gut waschecht.

Brillantgrün, Malachitgrün G, Diamantgrün G, Neuviktoriagrün, Aethylgrün, Smaragdgrün, Solidgrün J, Echtgrün J (A, B, By, C, M). Färbemethode und Eigenschaften wie Malachitgrün. Gelber und lebhafter als dieses. Baumwolldruck.

Caprigrün BG (L). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Gut licht- und waschecht.

Caprigrün GG (L). Färbemethode und Eigenschaften wie Caprigrün BG.

Malachitgrün, Malachitgrün B, Bittermandelölgrün, Krystallgrün, Benzalgrün, Benzoylgrün, Viktoriagrün, Kaisergrün, Neugrün, Lichtgrün, Diamantgrün, Diamantgrün B, Neuviktoriagrün, Solidgrün (A, B, By, C, M etc.). Es findet auf Baumwolle, Wolle und Seide ausgedehnte Verwendung, jedoch ist die Licht- und Waschechtheit der erhaltenen Färbungen nicht hervorragend. Baumwolldruck.

B a u m w o l l e wird mit Tannin und Brechweinstein gebeizt und in mit Essigsäure versetztem Bade bei 50° ausgefärbt. Zur Herstellung lebhafter Nuancen wird mit Türkischrothöl und Alaun oder schwefelsaurer Thonerde vorgebeizt. Für gelbe Nuancen verwendet man Malachitgrün zusammen mit einem basischen gelben Farbstoffe, wie Auramin.

W o l l e wird im neutralen Bade ohne weiteres oder nach Zusatz von wenig Schwefelsäure gefärbt. Die erhaltenen Färbungen sind jedoch nicht licht- und walkecht. Bessere Resultate erzielt man durch Beizen mit 15% Natriumthiosulfat, 5% Alaun und 5% Schwefelsäure (sogen. Schwefelbeize) bei 50 bis 70° und Ausfärben bei 50° in einem mit etwas essigsaurem Natrium versetzten Farbbade.

S e i d e färbt man in einem mit Schwefelsäure oder Essigsäure versetzten schwachen Seifenbade bei 50° und schönt mit verdünnter Essigsäure. Für gelbgrüne Nuancen setzt man der Flotte Auramin zu.

Methylengrün (M). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Blaustichiges Grün. Gut wasch- und lichtecht.

Methylgrün, **Parisergrün**, **Lichtgrün**, **Doppelgrün**, **Vert Etincelle**. Dient hauptsächlich zum Färben der Seide im nicht oder doch nur sehr schwach mit Schwefelsäure angesäuerten Bastseifenbade bei 50 bis 60°. Man avivirt mit verdünnter Essigsäure.

Viktoriagrün 3 B, **Neuechtgrün 3 B**, **Neusolidgrün C B** (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Malachitgrün. Blaustichiges Grün.

Die blauen basischen Farbstoffe.

Acetindulin R (M). Findet im Baumwolldruck Verwendung (Tanninbeize).

Aethylblau. Gefärbt wie Rosanilinblau.

Aethylblau BD (M). Findet im Baumwolldruck Verwendung. Reinblau. Gut wasch- und lichtecht.

Aethylblau BF. Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Gut licht- und säureecht. Baumwolldruck.

Aethylblau RD (M). Anwendung und Eigenschaften wie Aethylblau BD. Marineblaue Töne.

Azindonblau G (K). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Licht-, wasch-, alkali- und säureecht. Durch nachträgliches Chromiren werden dunklere Färbungen erhalten. Baumwolle wird auch ohne Beize, nur unter Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure gefärbt.

Azindonblau R (K). Färbemethode und Eigenschaften wie Azindonblau G.

Azopheninblau G (Griesh). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize oder Tannin-Zinnbeize. Grünstichige Indigotöne. Gut licht-, wasch-, säure- und alkaliecht.

Azopheninblau R (Griesh). Färbemethode und Eigenschaften wie Azopheninblau G. Rothstichiges Indigoblau.

Baslerblau 2 B (Dur). Färbemethode und Eigenschaften wie Baslerblau R. Blauer als dieses.

Baslerblau R (Dur). Tannirte Baumwolle wird in röthlichblauen, ziemlich wasch- und lichtechten Tönen gefärbt. Wolle wird im sauren oder auch alkalischen Bade ziemlich walkecht gefärbt.

Capriblau (L). Tannirte Baumwolle wird in grünstichigen, ziemlich licht- und waschechten Tönen gefärbt. Seide wird meergrün gefärbt.

Cresylblau BB (L). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Gut lichtecht, ziemlich waschecht.

Cresylblau BBS (L). Färbemethode und Eigenschaften wie Cresylblau BB. Baumwolldruck.

Cresylblau R (L). Färbemethode und Eigenschaften wie Cresylblau BB.

Cresylblau RR (L). Färbemethode und Eigenschaften wie Cresylblau BB.

Cresylblau M (L). Färbemethode und Eigenschaften wie Cresylblau BB.

Diphenylaminblau spritlöslich, Bayerischblau spritlöslich (A). Gefärbt auf Seide wie Rosanilinblau.

Diphenylblau R (A). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize oder Tannin-Eisenbeize. Marineblau. Gut licht- und waschecht.

Firnblau (Ges). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Grünstichiges Blau. Ziemlich licht- und waschecht. Wolle wird im schwach sauren, Seide im mit Schwefelsäure gebrochenen Bastseifenbade gefärbt.

Helvetiablau (Gg). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Gut lichtecht. Seide wird im gebrochenen Bastseifenbade gefärbt.

Indaminblau (M). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Eigenschaften wie Toluylenblau.

Indazin M (C). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize, Tannin-Eisenbeize im schwach sauren Bade. Indigoähnliches Blau. Gut waschecht, weniger lichtecht. Baumwolldruck.

Indoïnblau B (B). Färbungen auf Tannin-Antimonbeize besitzen sehr gute Wasch- und Lichtechtheit, ferner Säure- und Alkaliechtheit. Indigoersatz. Kann auch auf Baumwolle unter Zusatz von Glaubersalz direkt gefärbt werden. Weniger echt. Auf Seide lichtecht und ziemlich wasserecht. Baumwolldruck.

Indoïnblau R (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Indoïnblau B.

Indoïnblau BB (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Indoïnblau B.

Indulin spritlöslich, **Echtblau R** spritlöslich, **Druckblau**, **Acetinblau**, **Lävulinblau**, **Pelikanblau**, **Indigen D**, **Indigen F**, **Indophenin**, **Nigrosin spritlöslich**, **Coupiersblau**, **Azodiphenylblau**, **Violanilin**, **Echtblau B spritlöslich**, **Indulin 3B spritlöslich**, **Indulin 6B spritlöslich** (A, B, By, C, M). Baumwolle wird mit diesen Farbstoffen nicht häufig gefärbt. Indophenin fixirt sich beispielsweise auf Tannin-Thonerdebeize und die Färbungen lassen sich mit heisser Kaliumbichromatlösung zu dunkleren Tönen entwickeln. Dunkles Indigoblau. Sehr licht-, waschund säureecht. Auf Seide erhält man mit Indulin spritlöslich etc. im schwefelsauren Bade echte Indigotöne. Die Produkte werden in Alkohol gelöst und dem Färbebade zugegeben.

Metaphenylenblau B (C). Gefärbt wie Indazin M. Rothstichiges Indigoblau. Gut licht-, wasch-, alkali- und säureecht.

Metaphenylenblau BB (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Metaphenylenblau B. Blauer als dieses.

Methylblau (C). Gefärbt wie Rosanilinblau.

Methylenblau, Aethylenblau (A, B, M, Oe). Wird fast nur auf Baumwolle zum Blaufärben angewendet. Die Baumwolle wird mit Tannin und Brechweinstein gebeizt und hierauf mit oder ohne Zusatz von Soda oder Essigsäure in der Farbstofflösung ausgefärbt, wobei diese

allmälig auf 70 bis 80° erwärmt wird. Die grünblauen Färbungen sind licht- und seifenecht. Reinblaue Töne erhält man durch Beizen mit basischem Aluminiumsulfat, Verhängen in feuchtwarmer Luft, Fixiren im Kreidebad und in einem schwachen Tanninbad und Ausfärben in der Farbstofflösung. Baumwolldruck.

Methylindon B (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Indoïnblau.

Methylindon R (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Indoïnblau. Indigoersatzprodukte.

Muscarin (Dur). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Rothstichiges Blau. Wenig licht- und waschecht. Seidendruck.

Nachtblau (B, Ges). Färbemethode und Eigenschaften wie Viktoriablau B. Wolldruck.

Naphtindon BB (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Indoïnblau.

Neublau, Meldolasblau, Naphtylenblau R in Krystallen, **Echtblau 2 B** für Baumwolle, **Echtblau R** für Baumwolle in Krystallen, **Baumwollblau R, Metaminblau B, Metaminblau G, Neublau D** (A, B, By, C, L, M). Es wird ausschliesslich zum Färben der Baumwolle in indigblauen Tönen benutzt. Diese sind licht- und waschecht. Der Farbstoff dient daher in vielen Fällen als Ersatz für Indigoküpenblau. Die Baumwolle wird mit Tannin bei Gegenwart einer geringen Menge Essigsäure gebeizt, hierauf in einer Brechweinsteinlösung umgezogen, ausgewaschen und in dem Färbebad, das mit 2% Salzsäure angesäuert ist, mit der nöthigen Menge Farbstoff kochend ausgefärbt. Man avivirt in einem schwach salzsauren Bade.

Neuechtblau F (By). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Grünstichiges Indigoblau. Ziemlich wasch-, licht- und alkaliecht, sehr säureecht. Kattundruck.

Neuechtblau H (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Neuechtblau F. Röther als dieses.

Neuindigoblau F (By). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Indigotöne. Gut wasch- und lichtecht.

Neuindigoblau R (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Neuindigoblau F.

Neumetaminblau M (L). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Gut licht- und ziemlich waschecht.

Neumethylenblau GG (C). Gefärbt wie Methylenblau oder Neublau. Grünstichiges Blau. Gut licht- und waschecht.

Neumethylenblau N (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Methylenblau. Rothstichiger als dieses.

Neutralblau (C). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Wenig licht- und waschecht.

Neuviktoriablau B (By). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Klares Blau. Gut wasch- und lichtecht. Zum Nuanciren anderer basischer Farbstoffe geeignet. Wolle wird im neutralen Bade, event. unter Zusatz von Alaun, gefärbt. Ziemlich waschecht. Auf Seide wie Viktoriablau B.

Nilblau B (B, By). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Grünstichiges Blau. Sehr licht- und waschecht. Seide wird im Bastseifenbade unter Zusatz von Essigsäure oder Weinsäure gefärbt. Baumwolldruck.

Nilblau BB (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Nilblau B. Noch grünstichiger als dieses. Baumwolldruck.

Paraphenylenblau (D) wird in der Baumwollfärberei als Indigoersatz benutzt. Die Baumwolle wird mit 2 % Tannin und Brechweinstein gebeizt und in der Lösung mit 4 % Farbstoff bei 25 bis 40 ° ausgefärbt. Licht- und waschecht. Die blaue Färbung wird durch nachträgliche Oxydation in einem verdünnten Bade mit Kaliumbichromat bei 60 ° tiefer und beständiger.

Rosanilinblau, Anilinblau, Spritblau, Anilinblau spritlöslich, Gentianablau 6B, Opalblau, Nachtblau, Lichtblau, Feinblau, Hessischblau (A, B, By, C, L). Färbt Wolle und Seide grünlichblau. Da der Farbstoff in Wasser unlöslich ist, muss er in dem 40- bis 50fachen Gewicht Alkohol gelöst werden. Von dieser Lösung giebt man portionsweise die nöthige Menge zu dem Färbebade. Baumwolle wird nicht mit Anilinblau gefärbt. Wolle wird mit 10% Alaun und 2% Zinnchlorid vorher gebeizt oder nach einer anderen Vorschrift mit 10 % Glaubersalz, 5 % Alaun, 5 % Schwefelsäure und 5 % Zinnchlorid angesetzt und bei 100 ° ausgefärbt. Die Farbe ist walkecht. Seide legt man in ein schwaches mit Schwefelsäure angesäuertes Bastseifenbad und erwärmt unter allmäligem Zugeben der Farbstofflösung auf 100°. Nach dem Färben wird mit Weinsäure oder Schwefelsäure geschönt.

Thioninblau, Thioninblau GO extra (A, M). Färbemethode und Eigenschaften wie Methylenblau.

Toluidinblau (A, B, M). Färbemethode und Eigenschaften wie Methylenblau.

Toluylenblau (Oe). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Indigotöne. Beim Nachbehandeln mit heisser Kaliumbichromatlösung werden dunklere Färbungen erhalten. Gut licht-, wasch-, alkali- und säureecht. Baumwolle kann auch direkt unter Zusatz von Natriumacetat gefärbt und die erhaltene Färbung mit Kaliumbichromat und Kupfervitriol fixirt werden.

Türkisblau BB (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Türkisblau G. Blauer als dieses. Baumwolldruck.

Türkisblau G (By). Tannirte Baumwolle wird in klaren, blaugrünen Tönen gefärbt, die ziemlich lichtecht und gut waschecht sind. Baumwolldruck.

Viktoriablau B, Viktoriablau BS (B, Ges). Färbt Baumwolle entweder direkt in essigsaurem Bade oder nach voraufgegangenem Beizen mit Tannin und Brechweinstein; dem Färbebade setzt man eine geringe Menge Essigsäure zu. Gute Resultate werden auch durch Beizen mit Türkischrothöl oder mit Marseiller Seife und Aluminiumacetat erzielt. Wolle wird mit Zusatz von Essigsäure oder Schwefelsäure zum Färbebade gefärbt. Da die Färbungen mit Viktoriagelb auf Wolle schwach abrussen, ist es zweckmässig, vorher mit Alaun zu beizen. Seide wird im Bastseifenbade gefärbt, das mit Essigsäure angesäuert ist. Man geht bei 30° ein, erwärmt allmälig zum Kochen und hält auf dieser Temperatur, bis die gewünschte Nuance erzielt ist. Nach dem Färben wird kalt mit Essigsäure avivirt. Die Färbungen sind ziemlich waschecht, jedoch wenig lichtecht. Baumwolldruck.

Viktoriablau R (B, Ges). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Nuance zwischen Viktoriablau B und 4R. Wolle wird im neutralen Bade, Seide im gebrochenen Bastseifenbade gefärbt.

Viktoriablau 4 R (B, Ges). Färbemethode und Eigenschaften wie Viktoriablau B.

Die violetten basischen Farbstoffe.

Aethylviolett (B, Ges). Färbemethode und Eigenschaften wie Methylviolett.

Cresylechtviolett B (L). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Gut lichtecht, ziemlich waschecht.

Cresylechtviolett BB (L). Färbemethode und Eigenschaften wie Cresylechtviolett B.

Echtneutralviolett (C). Tannirte Baumwolle wird in violetten, ziemlich licht- und waschechten Tönen gefärbt.

Giroflé, Methylenviolett (Dur, M). Färbemethode und Eigenschaften wie Safranin. Rothviolett.

Krystallviolett (B, Ges). Färbemethode und Eigenschaften wie Methylviolett.

Mauveïn, Rosolan, Chromviolett, Perkin's Violett. Von Perkin im Jahre 1856 entdeckt (Bildung schon früher, 1834, von Runge beobachtet), war dieser Farbstoff das erste Anilinfarbenprodukt, das in grösserem Massstabe hergestellt wurde. Es färbt auf Tannin-Antimonbeize ein stumpfes röthliches Violett. Ziemlich lichtecht, weniger waschecht.

Methylenviolett 2 R A konz. (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Methylenviolett.

Methylenviolett 3 R A extra (M). Röther als Methylenviolett 2 R A.

Methylenviolett, Hofmann's Violett, Jodviolett, Dahlia, Primula, Rothviolett 5 R extra, Violett R, Violett 2 R, Violett 5 R (A, B, By, C, M). Findet für alle Faserstoffe ausgedehnte Verwendung. Baumwolle beizt man mit Tannin allein oder zusammen mit Brechweinstein und färbt bei 40° in neutralem Bade aus. Wenig lichtecht. Man kann die Stücke auch zur Erzielung lebhafterer (jedoch weniger echter) Farben mit Türkischrothöl oder essigsaurer Thonerde, oder basischem Alaun vorbeizen. Häufig wird Methylviolett auch zum Ueberfärben der in der Küpe angeblauten oder mit anderen Farbstoffen etwas stumpf gefärbten Waaren benutzt. Baumwolldruck.

Wolle wird direkt im neutralen Bade oder mit Zusatz von 5 bis 10% Glaubersalz unter Steigerung der Temperatur bis 80° ausgefärbt. Durch den Zusatz wird das zu schnelle, mithin unegale Auffärben verhindert. Die Färbungen schmutzen etwas ab; gegen Licht sind sie nicht besonders widerstandsfähig.

Seide kann in mit wenig Schwefelsäure angesäuertem Seifenbade bei 50 bis 60° gefärbt und in essigsaurem Bade geschönt werden.

Methylviolett B, Methylviolett 2 B, Violet de Paris, Pyoktanin (A, B, By, C, M). Färbemethode und Eigenschaften wie Methylviolett.

Methylviolett 6 B, Methylviolett 6 B extra, Benzylviolett, Pariser Violett 6 B, Violett 5 B, Violett 6 B (A, By, C, M). Färbemethode und Eigenschaften wie Methylviolett.

Neutralviolett (C, Dur). Tannirte Baumwolle wird in rothstichig violetten Tönen gefärbt. Wenig lichtecht.

Paraphenylenviolett (D). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Gut licht-, wasch-, alkali- und säureecht.

Phenylviolett, Violett spritlöslich, Parmaviolett, Kaiserviolett. Gefärbt wie Methylviolett. Dient meist zum Färben der Hüte.

Reginaviolett, Violet impérial rouge, Violet phenylique, Regina purple (Bro). Färbemethode und Eigenschaften wie Phenylviolett.

Rhodulinviolett (By). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Lebhaftes röthliches Violett. Gut wasch- und lichtecht. Baumwolldruck.

Rosolan (M, S). Färbemethode und Echtheitseigenschaften wie Safranin. Seide wird in ziemlich licht- und wasserechten rothvioletten Tönen gefärbt.

Die braunen basischen Farbstoffe.

Bismarckbraun, Manchesterbraun, Phenylenbraun, Vesuvin, Anilinbraun, Lederbraun, Zimmtbraun, Canelle, Englischbraun, Goldbraun. Baumwolle wird entweder direkt oder nach erfolgter Beizung mit Tannin und Antimonsalz oder Eisensalz gefärbt. Wenig licht- und waschecht. Zum Nuanciren anderer basischer Farbstoffe geeignet. Lederfärberei. Baumwolldruck.

Chrysoïdin. Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Braungelb. Wenig licht- und waschecht.

Lederbraun (Oe). Dient zum Färben des Leders.

Die grauen und schwarzen basischen Farbstoffe.

Echtgrau B (Oe). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Gut waschecht, weniger lichtecht.

Echtschwarz (L). Auf Tannin-Antimonbeize entsteht ein Blauschwarz, auf Tannin-Eisenbeize ein Tiefschwarz. Ziemlich licht-, säure-, alkali- und waschecht.

Neuechtgrau (By). Tannirte Baumwolle wird in blaugrauen waschechten Tönen gefärbt. Baumwolldruck.

Neugrau P (By). Gefärbt auf Tannin-Antimonbeize. Sehr lichtecht, gut waschecht. Baumwolldruck.

Nigrosin spritlöslich, Silbergrau, Stahlgrau. Wird in der Lederfärberei und in der Druckerei gebraucht.

Die sauren Farbstoffe.

Der stark ausgeprägte saure Charakter, welchen alle Farbstoffe dieser Klasse besitzen, befähigt sie, sich mit den basischen Gruppen der Wolle im sauren Bade direkt ohne Zuhülfenahme einer Beize zu verbinden. In der gleichen Weise färben sie auch die Seide.

Die sauren Farbstoffe stellen grösstentheils Alkalisalze von Sulfosäuren der Azoverbindungen oder der basischen Farbstoffe dar.

Die Anwendung der sauren Farbstoffe. Auf Baumwolle oder anderen pflanzlichen Faserstoffen können die sauren Farbstoffe im Allgemeinen nicht waschecht fixirt werden. Zwar kann man sie ebenfalls wie die beizenfärbenden Farbstoffe mit Aluminium-, Zinn- etc. Salzen niederschlagen, aber die hiebei entstehenden Lacke werden durch Wasser zersetzt und lassen sich dann mit Leichtigkeit von der Faser

herunterspülen. Nur die Wasserblaus oder Baumwollblaus und von den übrigen sauren Farbstoffen die Croceïnscharlachs und verwandte Verbindungen sind von einiger Bedeutung für die Baumwollfärberei; sie werden, da sie etwas lichtechter und vor Allem lebhafter als gewisse substantive Farbstoffe und nicht säureempfindlich sind, mitunter auf Baumwollzeuge, Ausfuhrartikel, trotz ihrer geringen Waschechtheit noch immer gefärbt. Auf Leinen sind die sauren Farbstoffe nie in grösserem Umfange gefärbt worden, hingegen besitzen sie einige Bedeutung für Jute und Papier.

Ihre hauptsächlichste Verwendung finden die sauren Farbstoffe auf Wolle, und auf dieser Faser werden sie, da sie sich auf ihr mit Leichtigkeit und ziemlich echt befestigen lassen, in grösstem Maassstabe gefärbt. Weniger wichtig sind sie für die Seide, da viele von ihnen nicht wasserecht auf Seide fixirt werden können. Wahrscheinlich sind die basischen Eigenschaften der Seide zu schwach, so dass die Salze, welche sie mit diesen Farbstoffen bildet, schon durch Wasser zerlegt werden. Die basischen Farbstoffe, welche durch die verhältnissmässig starke Säurenatur der Seide dauerhaft festgehalten werden, sind daher den sauren Farbstoffen für diese Faser häufig vorzuziehen. Immerhin werden auch die sauren Farbstoffe in grossen Quantitäten für die Färberei der Seide verwendet.

Die Lichtechtheit der sauren Farbstoffe ist sehr verschieden; ihre Reib-, Walk- und Seifenechtheit ist meist auf Wolle am grössten.

Auflösen der sauren Farbstoffe. Die sauren Farbstoffe sind, mit wenigen Ausnahmen, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich und erfordern etwa das 25- bis 30fache ihres Gewichtes an Wasser zur Auflösung; man verwendet am besten Kondensationswasser. Hartes Wasser ist allerdings meist für diese Farbstoffe weniger gefährlich als für andere, da das Färben in saurem Bade vorgenommen wird und der sich etwa bildende Kalklack durch die Säure zersetzt wird. Die Farbstoffe sind sorgfältig in siedend heissem Wasser zu lösen und die Lösungen vor dem Gebrauch zu filtriren (Knecht, Rawson, Löwenthal, Handbuch der Färberei).

Anwendung auf Baumwolle. Die Baumwolle wird nur in den seltensten Fällen mit sauren Farbstoffen gefärbt, da die erzielten Färbungen, was Waschechtheit anbetrifft, auch nicht den allergeringsten Ansprüchen genügen. Helle Ausfärbungen erhält man auf Baumwolle durch Färben in stark mit Kochsalz versetzten Flotten. Mitunter beizt man auch wohl die Baumwolle durch Behandlung mit Gelatine- und Seifenlösungen vor und färbt unter Zusatz von Alaun und Essigsäure aus. Oder man beizt mit zinnsaurem Natrium und Alaun oder mit Alaun und Soda oder nach einer anderen Vorschrift zuerst mit Seife, dann mit Zinntetrachlorid und hierauf mit basischem Alaun; das Färben geschieht bei 40 bis 50°. Die gefärbten Waaren werden nicht gespült, sondern direkt getrocknet.

Anwendung auf Leinen. Auch Leinen wird nur in den allerseltensten Fällen mit sauren Farbstoffen gefärbt. Das für die Baumwolle im Vorstehenden Gesagte gilt auch hier.

Anwendung auf Jute. Einzelne der sauren Farbstoffe finden umfangreiche Anwendung in der Jutefärberei. Man färbt im mit Essigsäure schwach angesäuerten Bade, event. auch mit Zusatz von Alaun.

Mitunter wird auch die Jute vorher mit basischem Alaun gebeizt und dann wie oben gefärbt. Im Allgemeinen sind jedoch die basischen Farbstoffe von grösserer Wichtigkeit für diese Faser als die sauren.

Anwendung auf Wolle. Für die Färberei der Wolle mit sauren Farbstoffen sind mehrere Verfahren in Gebrauch. Knecht, Rawson und Löwenthal beschreiben dieselben in ihrem Handbuche der Färberei folgendermassen:

Erstes Verfahren. Das einfachste Verfahren, Wolle mit sauren Farbstoffen zu färben, ist: Ansetzen der Farbflotte mit der nöthigen Menge Farbstoff und 2 bis 4% Schwefelsäure, Eingehen mit der Wolle in das warme Bad und Kochen unter fleissigem Umziehen der Waare. Die meisten Farbstoffe ziehen jedoch unter diesen Umständen zu schnell und daher ungleichmässig auf die Wollfaser, und es ist daher nöthig, den Färbevorgang zu verlangsamen. Sehr häufig sucht man das zu bewirken, indem man das Bad anfangs nur mit einem Theile des nöthigen Farbstoffes sowie der ganzen anzuwendenden Menge Säure beschickt, mit der Waare eingeht und zu kochen beginnt. Nach einigem Kochen setzt man den noch übrigen Farbstoff allmälig in mehreren Absätzen von 15 bis 30 Minuten zu, entweder indem man die Waare im Bade belässt und mit dem Kochen fortfährt, oder unter Herausnehmen der Waare während des Zusetzens und Abschreckens des Bades mit kaltem Wasser bis auf etwa 70°. Allein der gewünschte Zweck wird hiedurch nur unvollkommen erreicht; die bereits stark, aber ungleichmässig gesäuerte Wolle nimmt den Farbstoff doch schnell und ungleich auf. Dieses Verfahren ist daher für die sauren Farbstoffe weniger geeignet als für die basischen.

Ein anderer, gewöhnlich mit dem allmäligen Zusetzen zusammen benutzter Ausweg besteht darin, dass man die Wirkung der Schwefelsäure durch Zusatz von grösseren Mengen Glaubersalz, 10 bis 30% des Wollgewichts, zur Flotte zu mässigen sucht, oder man wendet die Säure in Gestalt der Salze: Natriumbisulfat, sogen. Weinsteinpräparat, Alaun oder Aluminiumsulfat an. Die Wirkung solcher Mischungen und Salze ist langsamer und gleichmässiger als die der freien Säure, und der Färbeprozess vollzieht sich etwas regelmässiger.

Besser ist es, das Bad nur mit der erforderlichen Menge Farbstoff, ohne Säure, zu bereiten, mit der Waare warm einzugehen und umzuziehen, ziemlich schnell zum Kochen zu treiben und jetzt allmälig, unter fleissigem Umziehen, die Säure in starker Verdünnung zum kochenden Bade zuzusetzen. Statt der Säure allein kann ein Gemisch von 2 bis 5% Schwefelsäure mit 10 bis 15% Glaubersalz oder besser noch 5 bis 10% Natriumbisulfat angewendet werden, da das saure Sulfat langsamer und gleichmässiger als die freie Säure wirkt. Bei diesem wie bei den nächsten vier Verfahren muss das Färbebad deutlich sauer werden. Enthält dasselbe nach halbstündigem Kochen noch viel Farbstoff, so setzt man etwas mehr Säure zu und kocht weiter.

Zweites Verfahren. Lebhaftere Farben erhält man durch Zusatz von 1 bis 1½% Zinntetrachlorid, 33° Bé., zum Bade; Anwendung von 6 bis 8% Alaun oder 2 bis 4% Oxalsäure mit oder ohne Schwefelsäure wirkt ebenfalls schönend. Das Färben wird im Uebrigen wie bei dem ersten Verfahren beschrieben ausgeführt.

Drittes Verfahren. Verschiedene Farbstoffe, namentlich die

Echtroths und Echtblaus sind sehr schwer gleichmässig zu färben und erfordern eine sehr allmälige Wirkung der Säure. Es wird daher das folgende Verfahren empfohlen: Ansetzen der Flotte mit 3 bis 5 kg Natriumacetat für je 1000 l Wasser, Hinzufügen der nöthigen Menge Farbstoff und 2stündiges Kochen der Wolle in diesem Bade unter zeitweiligem Umziehen; nach längerem Kochen genügend Schwefelsäure oder Natriumbisulfat zufügen, um die Farbe völlig zu entwickeln. Die Flotte wird so, je nach der Natur des Farbstoffes, ziemlich gut ausgezogen. Kann das Bad fortdauernd gebraucht werden und färbt die Waare schwer durch, so ist es zweckmässig, Farbstoff im Ueberschuss zu nehmen, aber keine Säure zur Flotte zu geben, sondern die Waare nach längerem Kochen in ein besonderes Säurebad zum Entwickeln zu bringen.

Viertes Verfahren. Auch dieses und das folgende Verfahren bezwecken besseres Durchfärben und Gleichmässigkeit. Man setzt die Flotte mit 10% Essigsäure an, giebt die Farbstofflösung zu und stumpft mit Ammoniak ab, so dass das Bad nur noch schwach sauer reagirt. Die Waare wird in dieser Lösung gekocht, wobei sich unter Spaltung von Ammoniumacetat allmälig Ammoniak verflüchtigt und Essigsäure zur Wirkung kommt. Nach 2 Stunden werden weitere 10% Essigsäure zugegeben und das Kochen wird noch einige Zeit fortgesetzt. Das Bad wird nach jedesmaligem Gebrauche zu wiederholter Verwendung nahezu mit Ammoniak neutralisirt. Nach vier- bis fünfmaligem Färben ist genügend Essigsäure im Bade und zum Ansäuern kann Schwefelsäure verwendet werden, die sich mit Ammoniak verbindet und Essigsäure in Freiheit setzt.

Fünftes Verfahren. Statt des essigsauren Ammoniaks, welches sich beim vorhergehenden Verfahren bildet, kann auch schwefelsaures Ammoniak verwendet werden. Dieses Salz zersetzt sich ebenfalls langsam beim Kochen und unter Verflüchtigung von Ammoniak wird allmälig Schwefelsäure in der Färbeflotte frei. Man erhält daher vorzügliche Resultate mit Farbstoffen, die sonst sehr schwer gleichmässig zu färben sind. Das Bad wird mit 20 bis 25 kg Ammoniumsulfat für je 1000 l Wasser angesetzt, die Farbstofflösung zugegeben und die Wolle darin 2½ Stunden gekocht. Nach dieser Zeit ist das Bad in der Regel genügend sauer zum Färben mit allen sauren Farben; zuweilen ist es aber besser, zur vollen Entwickelung der Färbungen noch etwas Essigsäure zuzusetzen. Soll das Bad weiter benutzt werden, so ist es vor Beginn des darauffolgenden Färbens mit Ammoniak abzustumpfen.

Sechstes Verfahren. Gewisse Farbstoffe, wie die Alkaliblaus, werden in alkalischer Flotte gefärbt und in einem besonderen Säurebade entwickelt.

Anwendung auf Seide. Die Seide wird mit den sauren Farbstoffen meist im Bastseifenbade gefärbt, das mit Schwefelsäure oder Essigsäure leicht angesäuert („gebrochen") worden ist. Man verwendet im Allgemeinen auf 100 kg Seide 2700 l Wasser, 300 l Bastseife und so viel verdünnte Schwefelsäure, als erforderlich ist, um eine saure Reaktion des Bades erkennen zu lassen. Diesem Bastseifenbade wird die Farbstofflösung zugesetzt, dann die Seide eingelegt und das Bad zum Kochen erhitzt. Nach ¼stündigem Umziehen wird die gefärbte Waare herausgenommen, gespült und in einem kalten oder lauwarmen Bade, welches

auf 3000 l Wasser 1½ bis 2 kg Schwefelsäure von 66° Bé. enthält, avivirt. Zur Erzielung egaler Färbungen ist es erforderlich, die Farbstofflösung nicht auf einmal, sondern in kleineren Portionen während des Färbens zuzugeben.

Anwendung auf Halbwolle und Halbseide. Die sauren Farbstoffe können zum Unifärben gemischter Waaren, die Baumwolle enthalten, nicht verwendet werden, da sie sich nur schwierig auf dieser Faser befestigen lassen. Man färbt indess die Wolle zuerst mit sauren Farbstoffen vor und die Baumwolle mit basischen Farbstoffen nach.

Die rothen sauren Farbstoffe.

Alkaliechtroth B (M). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht-, walk- und alkaliecht.

Alkaliechtroth R (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Alkaliechtroth B.

Anthracenroth (Ges, By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gut walk- und auch lichtecht. Kann auch auf chromgebeizter Wolle gefärbt werden.

Azobordeaux (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Egalisirt gut[1]). Blaustichiges Bordeaux. Ziemlich licht- und walkecht. Wolldruck.

Azocardinal R (A). Gefärbt mit Schwefelsäure. Salmroth bis Kardinalroth, etwas stumpf. Ziemlich walk-, auch lichtecht. Egalisirt gut.

Azocarmin BX (B). Gefärbt unter Zusatz von Schwefelsäure. Blaustichiges Roth. Ziemlich licht- und walkecht, ferner säure- und alkaliecht. Egalisirt gut.

Azococcin 2 R (A). Gefärbt mit Schwefelsäure. Lichtecht, ziemlich walkecht.

Azocochenille (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Scharlach. Ziemlich licht-, wenig walkecht.

Azoeosin (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Ponceau 2 R. Gefärbt mit Schwefelsäure. Blauer als Croceïnscharlach 3 B.

Azofuchsin B (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Fuchsinroth. Gut licht- und walkecht. Wolldruck. Egalisirt gut.

Azofuchsin R (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Azofuchsin B. Nicht so blaustichig wie dieses. Egalisirt gut. Wolldruck.

Azofuchsin S (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Azofuchsin G. Alkaliechter als dieses. Egalisirt gut.

Azogrenadin L (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gut alkali-, säure- und lichtecht. Egalisirt gut.

Azoorseille R (A). Gefärbt mit Natriumbisulfat. Gelbstichiges Orseilleroth. Ziemlich licht- und walkecht.

Azoroth A (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Echtroth A. Blaustichiges Roth.

Biebricher Scharlach, Ponceau 3 RB, Ponceau 3 R, Ponceau B, Echtponceau B, Neuroth L, Altscharlach, Imperialscharlach, Kaiserscharlach. Färbemethode und Eigenschaften wie Ponceau 2 R. Blaustichiges Scharlach.

Bordeaux BX (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Echtroth A. Blaustichiges Roth.

---

[1]) Ein Farbstoff egalisirt gut, wenn er, auch dem kochenden Bade zugesetzt (etwa zum Nuanciren der Färbungen), die Waare ganz gleichmässig, ohne dunklere oder hellere Stellen anfärbt.

Bordeaux G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Echtroth A. Gelbstichiges Roth.

Brillantcochenille 2 R (C). Wolle wird unter Zusatz von Natriumbisulfat gefärbt. Blaustichiges Cochenilleroth.

Brillantcroceïn M, Baumwollscharlach (B, By, C, M). Färbemethode und Eigenschaften wie Croceïnscharlach 3 B. Klares Scharlach. Papierfärberei.

Brillantdoppelscharlach 3 R, Doppelscharlach extra S, Brillantponceau (A, By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Klares Scharlach. Wolldruck.

Brillantorseille C (C). Gefärbt mit Schwefelsäure. Orseilleroth. Gut licht- und walkecht.

Brillantponceau, Cochenilleroth A, Neucoccin. Gefärbt unter Zusatz von Schwefelsäure. Ziemlich licht- und walkecht. Wolldruck.

Buffalorubin (Sch). Gefärbt mit Schwefelsäure. Bordeauxroth. Ziemlich licht- und walkecht.

Croceïn A Z (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Croceïnscharlach 3 B. Blaustichiges Scharlach.

Croceïnscharlach 3 B, Ponceau 4 R B, Scharlach 4 R B (A, By). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Klares Scharlach. Sehr licht- und ziemlich walkecht, säure- und alkaliecht. Dient mitunter auch zum Färben der Baumwolle.

Croceïnscharlach 3 B X (By). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Ziemlich licht- und waschecht.

Croceïnscharlach 7 B, Ponceau 6 R B (A. By). Färbemethode und Eigenschaften wie Croceïnscharlach 3 B. Blauer als dieses.

Croceïnscharlach 10 B (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Roth. Eigenschaften wie Croceïnscharlach 3 B.

Cochenillescharlach G (Sch). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht- und walkecht.

Cochenillescharlach P S (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Reines Scharlachroth. Gut lichtecht. Cochenilleersatzprodukt.

Cochenillescharlach 2 R (Sch). Färbemethode und Eigenschaften wie Cochenillescharlach G. Klares Scharlach.

Cochenillescharlach 4 R (Sch). Färbemethode und Eigenschaften wie Cochenillescharlach G.

Cyanosin. Färbemethode und Eigenschaften wie Eosin. Blaustichiges Roth.

Cyanosin B. Färbemethode und Eigenschaften wie Eosin. Blaustichiges Roth.

Cyklamin (Mon). Färbemethode und Eigenschaften wie Eosin. Blaustichiges Roth.

Doppeltbrillantscharlach G, Orangeroth 1. Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht-, wenig walkecht.

Doppelponceau 4 R (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gut alkali-, säure- und waschecht.

Echtroth, Echtroth A, Roccellin, Rauracienne, Cerasine, Orcellin 4, Rubidin. Wolle wird unter Zusatz von Natriumbisulfat gefärbt. Klares Roth. Ziemlich licht- und walkecht. Seide unter Zusatz von Schwefelsäure. Dient mitunter auch zum Färben der Baumwolle, auf der es jedoch nur mit Hülfe von Beizen und auch so nur wenig waschecht befestigt

werden kann. Baumwolle wird z. B. 1/4 bis 1/2 Stunde mit einer kalten Lösung von zinnsaurem Natron (4 bis 5,5° Bé.) behandelt, ausgerungen, in eine kalte Lösung von Alaun (2,5 bis 4° Bé.) 1/4 Stunde eingelegt, hierauf in einer konzentrirten Lösung des Farbstoffes bei 45 bis 50° unter Zusatz von Alaun ausgefärbt und ohne zu waschen getrocknet. Wenn man statt des zinnsauren Natrons Türkischrothöl als Beize nimmt, erhält man eine waschechtere Färbung. Wolle bringt man in ein Farbbad von 1 bis 2% Farbstoff, 2 bis 4% Schwefelsäure von 66° Bé. und 15 bis 30% Natriumsulfat bei 45° und steigert allmälig die Temperatur innerhalb einer Stunde zum Sieden. Mitunter empfiehlt es sich, statt der Schwefelsäure 5 bis 10% Alaun oder 5 bis 10% Chlorzinnlösung von 54° Bé. anzuwenden.

Echtroth B, **Bordeaux B**. Färbemethode und Eigenschaften wie Echtroth A.

Echtroth BT (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Echtroth A. Blauer als dieses.

Echtroth C, **Azorubin A**, **Azorubin S**, **Carmoisin**, **Azosäurerubin** (A, B, By, C, D). Färbemethoden und Eigenschaften wie Echtroth B. Egalisirt ziemlich gut.

Echtroth D, **Amaranth**, **Azosäurerubin 2 B**, **Bordeaux S**, **Echtroth CB**, **Oenanthinin**, **Viktoriarubin**. Färbemethode und Eigenschaften wie Echtroth A. Egalisirt besser als dieses. Blaustichiges klares Roth.

Echtroth E. Färbemethode und Eigenschaften wie Echtroth A.

Echtsäurefuchsin (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Fuchsinroth. Ziemlich licht- und walkecht. Sehr alkaliecht. Egalisirt gut.

Echtscharlach, **Echtdoppelscharlach** (K). Färbemethode und Eigenschaften wie Ponceau 2 R.

Eminroth (A). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gelbstichiges Roth. Ziemlich licht- und walkecht.

Eosamin B (A). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Blaustichiges Roth. Ziemlich lichtecht.

Eosin, **Eosin gelblich**, **Eosin A**, **Eosin GGF**, **Wasserlösliches Eosin**, **Eosin B**, **Eosin A extra**, **Eosin 3 J**, **Eosin 4 J extra**. Dient hauptsächlich in der Seidenfärberei zur Hervorbringung schöner, gelblichrother, fluorescirender Farbentöne. Der Farbstoff färbt die thierischen Fasern direkt; zur pflanzlichen Faser hat er keine Affinität, selbst durch Vermittelung der Beizen lässt er sich auf Baumwolle nicht wasch- und seifenecht befestigen.

Baumwolle wird mit Bleiacetat gebeizt, getrocknet, durch ein Kreidebad gezogen, gespült, bei 50° gefärbt und ohne zu waschen getrocknet. Die Nuance ist in diesem Falle blaustichig; sie wird gelbstichig, wenn man statt des Bleiacetates Aluminiumacetat anwendet.

Wolle wird unter Zusatz von Essigsäure oder Alaun kochend ausgefärbt. Nach einer anderen Vorschrift siedet man die Wolle mit 5% Alaun, 2% Weinstein und 5% Essigsäure an, hebt die Waare heraus, setzt dem Bade nach dem Erkalten die Farbstofflösung zu, legt die Wolle wieder ein und färbt kochend aus.

Seide wird in einem schwach mit Essigsäure angesäuerten Bastseifenbade bei 60° ausgefärbt und mit verdünnter Essigsäure oder Weinsäure geschönt.

Eosin BN, **Methyleosin**, **Safrosin**, **Eosin BW**, **Ecarlate J**, **Ecar-**

late JJ, Ecarlate V, Eosinscharlach B, Eosin B. Färbemethode und Eigenschaften wie Eosin. Blaustichiges Roth.

Erythrin, Spritlösliches Eosin, Primerose a l'alcool, Methyleosin (B, Dur, Mon). Färbemethode und Eigenschaften wie Eosin. Auf Seide blaustichiges Rosa mit ziegelrother Fluorescenz.

Erythrosin, Erythrosin B, Erythrosin D, Pyrosin B, Jodeosin B, Rose B à l'eau, Primerose soluble, Eosin bleuâtre, Dianthine B, Eosin S. Färbemethode und Eigenschaften wie Eosin. Blaustichiges Roth.

Erythrosin G, Dianthine G, Pyrosin J, Jodeosin G, Jaune d'orient. Färbemethode und Eigenschaften wie Eosin. Gelbstichiges Roth.

Fuchsin S, Säurefuchsin, Rubin S, Säurerubin, Acid Magenta, Magenta S. Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Die Färbungen auf Wolle sind ziemlich walkecht, wenig lichtecht und alkaliunecht. Besonders für Mischfarben geeignet.

Gelbes Corallin. Dient zur Darstellung von Lacken. Wolle und Seide werden wie Eosin gefärbt. Gelbstichiges Roth.

Guinearoth 4 R (A). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht-, säure- und alkaliecht.

Krystallponceau, Krystallponceau 6 R, Neucoccin R. Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht- und walkecht.

Marron S, Grenat S, Säurecerise, Cardinalroth S, Grenadine, Cerise, Marron. Färbemethode und Eigenschaften wie Fuchsin S. Die Farbstoffe stellen unreines Fuchsin S dar.

Naphtolroth O (M). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Roth. Gut lichtecht.

Orseille-Ersatz extra, Apolloroth (C, Gg). Färbemethode und Eigenschaften wie Orseille Ersatz V. Egalisirt gut.

Orseille-Ersatz G (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Echtroth A. Orseilleroth.

Orseille-Ersatz V, Naphtionroth (A, P). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht-, weniger walkecht.

Orseille-Ersatz 3 VN (A, P). Färbemethode und Eigenschaften wie Orseille-Ersatz V.

Orseilleroth A (B). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Roth. Gut lichtecht, ziemlich walkecht.

Orseillin BB (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht- und auch walkecht.

Palatinroth (B). Gefärbt mit Schwefelsäure. Schönes blaustichiges Roth. Ziemlich licht- und walkecht.

Palatinscharlach A (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Ponceau 2 R. Lichtecht. Cochenilleersatzprodukt.

Phloxin, Phloxin P (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Eosin. Blaustichiges Roth.

Phloxin, Phloxine TA, Erythrosin B. Färbemethode und Eigenschaften wie Eosin. Blaustichiges Roth.

Ponceau 2 G. Färbemethode und Eigenschaften wie Ponceau 2 R. Rothorange.

Ponceau RT, Ponceau R. Färbemethode und Eigenschaften wie Ponceau 2 R.

Ponceau 2 R, Xylidinroth, Xylidinponceau, Xylidinscharlach. Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Da die

Farbstoffe schnell auf Wolle aufziehen, wird zweckmässig zuerst ohne Säure gefärbt. Säure- und alkaliecht, schwefelecht, ziemlich licht- und walkecht.

Ponceau 3 R, **Ponceau 4 R**, **Cumidinroth**, **Cumidinponceau**, **Cumidinscharlach**. Färbemethode und Eigenschaften wie Ponceau 2 R. Blauer als dieses.

Ponceau 5 R, **Erythrin X** (B, M). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Scharlach. Ziemlich licht- und walkecht.

Ponceau 6 R (B, M). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Scharlach. Ziemlich licht- und walkecht.

Ponceau 10 R B (A). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Purpurroth. Ziemlich licht- und walkecht.

Ponceau S extra, **Echtponceau 2 B** (A, B). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Scharlach. Ziemlich licht- und walkecht.

Ponceau S S extra (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Ponceau S extra. Blauer als dieses.

Primerose, **Primerose à l'alcool**, **Spriteosin**, **Aethyleosin**, **Eosin S**, **Eosin B B**, **Eosin à l'alcool**, **Rose J B à l'alcool**. Färbemethode und Eigenschaften wie Eosin. Auf Seide gelbstichiges Rosa.

Pyrotin R R O (D). Gefärbt mit Schwefelsäure.

Rhodamin B (B, W, Ges). Wolle wird im neutralen Bade oder unter Zusatz von Essigsäure oder auch Alaun und Weinstein, Seide unter Zusatz von Essigsäure gefärbt. Feuriges blaustichiges Rosa mit gelber Fluorescenz. Ziemlich lichtecht, mässig walkecht. Eignet sich besonders zum Ueberfärben und Schönen basischer und saurer Farbstoffe. Dient auch zum Färben tannirter Baumwolle, wie überhaupt diese und die folgenden Rhodaminmarken mehr zu den basischen Farbstoffen zählen.

Rhodamin 3 B (B, Ges). Färbemethode und Eigenschaften wie Rhodamin B. Blauer als dieses. Auf Seide prachtvolle Fluorescenz.

Rhodamin G (B, Ges). Färbemethode und Eigenschaften wie Rhodamin B. Gelbstichiger als dieses.

Rhodamin 6 G (B, Ges). Färbemethode und Eigenschaften wie Rhodamin B. Gelbstichiges Rosa. Auf Seide prachtvolle Fluorescenz.

Rhodamin S (B, By, Ges). Färbemethode und Eigenschaften wie Rhodamin B. Auch Baumwolle wird von diesem Farbstoffe direkt in zarten, verhältnissmässig lichtechten Rosatönen gefärbt. Dient meist zum Färben tannirter, dann aber auch zum Färben ungebeizter Baumwolle.

Rose bengale, **Rose bengale N** (B, C). Färbemethode und Eigenschaften wie Eosin. Blaustichiges Roth.

Rose bengale B. Färbemethode und Eigenschaften wie Eosin. Blaustichiges Roth.

Rosindulin B (K). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Blaustichiges Roth. Gut lichtecht, weniger walkecht. Egalisirt gut.

Rosindulin 2 B (K). Färbemethode und Eigenschaften wie Rosindulin B. Blauer als dieses. Egalisirt gut.

Rosindulin G (K). Färbemethode und Eigenschaften wie Rosindulin B. Scharlachroth.

Rosindulin 2 G (K). Färbemethode und Eigenschaften wie Rosindulin B. Orangeroth.

Rothes Corallin. Corallin. Päonin. Aurin R. Dient zur Darstellung von Lacken. Wolle und Seide werden wie Eosin gefärbt. Gelbstichiges Roth.

Roxamin (Dur). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt.

Scharlach R. Scharlach GR. Gefärbt mit Schwefelsäure. Rothorange. Ziemlich licht- und walkecht.

Violamin B. Echtsäureviolett B (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Violamin R.

Violamin R, Echtsäureviolett R (M). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Roth. Sehr licht- und walkecht. Seide wird ziemlich wasserecht gefärbt.

Walkroth R (D). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gut walkecht, ziemlich lichtecht.

Wollscharlach R (Sch). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht- und walkecht. Klares Scharlach.

Die orangen sauren Farbstoffe.

Croceïnorange. Ponceau 4 GB. Brillantorange. Orange GRX. Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich walk- und lichtecht. Egalisirt gut. Wolldruck.

Diphenylaminorange, Säuregelb D. Diphenylorange. Orange 4, Tropäolin OO, Orange M. Säuregelb, Orange GS. Neugelb, Orange N. Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Gelbstichiges Orange. Ziemlich walk- und lichtecht.

Eosinorange, Eosin 3 G. Wolle und Seide werden unter Zusatz von Essigsäure gefärbt.

Methylorange, Orange 3, Dimethylorange, Dimethylanilinorange, Tropäolin D, Helianthin, Goldorange. Gefärbt mit Schwefelsäure. Gelbstichiges Orange. Wenig säure-, licht- und walkecht.

Orange 1, α-Naphtolorange, Tropäolin 000 Nr. 1. Gefärbt mit Schwefelsäure. Rothes Orange. Ziemlich licht-, wenig walkecht.

Orange 2. β-Naphtolorange. Tropäolin 000 Nr. 2. Mandarin, Mandarin G extra, Chrysaureïn, Goldorange. Orange extra. Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Eigenschaften wie Orange 1. Egalisirt gut.

Orange F, Orange R. Mandarin GR. Kermesinorange. Färbemethode und Eigenschaften wie Orange 2.

Orange G. Orange GG. Orangegelb. Gefärbt mit Schwefelsäure. Gelbstichiges Orange. Ziemlich licht- und walkecht.

Orange GF. Orange RN. Färbemethode und Eigenschaften wie Croceïnorange.

Orange 2 R. Orange R. Färbemethode und Eigenschaften wie Orange 2. Röther als dieses.

Die gelben sauren Farbstoffe.

Aurantia. Kaisergelb. Findet in der Lederfärberei Verwendung.

Azoflavin. Indiengelb. Indischgelb, Azogelb, Azosäuregelb. Curcumeïn, Neugelb. Citronin. Wolle und Seide werden unter Zusatz von

Schwefelsäure gefärbt. Grünstichiges Gelb. Säureecht, ziemlich walk- und lichtecht. Egalisirt gut.

Brillantgelb, Naphtalgelb RS. Färbemethode und Eigenschaften wie Naphtolgelb S. Röther als dieses.

Brillantgelb S (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Echtgelb extra. Röther als dieses.

Chinolingelb (A, B, By). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Grünstichiges Gelb. Gut licht- und alkaliecht, ziemlich walkecht. Wolldruck, Seidendruck. Egalisirt gut.

Chrysolin (Mon). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Essigsäure gelb gefärbt. Wenig licht- und walkecht.

Echtgelb extra, Säuregelb, Echtgelb G, Solidgelb, Neugelb L (A, B, By, K). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Ziemlich walk-, sehr licht- und alkaliecht. Egalisirt gut. Wolldruck.

Echtgelb R, Gelb W, Echtgelb (B, By, K). Färbemethode und Eigenschaften wie Echtgelb extra. Röther als dieses.

Goldgelb, Resorcingelb, Tropäolin O, Tropäolin R, Chrysoïn, Chryseolin, Gelb T, Akmegelb. Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Röther als Echtgelb extra. Gut licht-, walk- und säureecht, wenig alkaliecht.

Jaune solide N, Curcumeïn, Orange N (P). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht- und walkecht.

Metanilgelb, Orange MN, Tropäolin G, Viktoriagelb. Wolle und Seide werden unter Zusatz von wenig Schwefelsäure gefärbt. Röther als Echtgelb extra. Ziemlich licht- und walkecht. Wenig säureecht.

Metanilgelb S (Oe). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gelber als Echtgelb extra. Ziemlich licht-, walk- und säureecht.

Naphtolgelb, Martiusgelb, Manchestergelb, Naphtalingelb, Naphtylamingelb, Anilingelb. Wolle und Seide werden unter Zusatz von Essigsäure gefärbt. Wenig walk-, wasch- und lichtecht. Reibunecht.

Naphtolgelb S, Säuregelb S, Citronin A. Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Reines Gelb. Ziemlich waschecht, weniger lichtecht. Egalisirt gut. Wolldruck.

Nitrazingelb (Oe). Gefärbt unter Zusatz von Natriumbisulfat. Rothstichiges Gelb. Gut lichtecht, ziemlich walkecht.

Phenoflavin (Oe). Wolle wird unter Zusatz von Schwefelsäure orangegelb gefärbt. Ziemlich licht- und walkecht.

Pikrinsäure. Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Sehr wenig wasch- und lichtecht. Reibunecht.

Tartrazin (B). Wolle wird unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Gut lichtecht, ziemlich walkecht. Rothstichiges Gelb. Egalisirt ziemlich gut.

Uranin (A, B, M, L). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Essigsäure gelb gefärbt.

Walkgelb O (C). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gut licht- und walkecht. Wird auch auf mit Chrom gebeizter Wolle gefärbt.

Die grünen sauren Farbstoffe.

Echtgrün bläulich (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Grün. Ziemlich licht- und walkecht, gut alkaliecht. Egalisirt gut.

Guineagrün B (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Lichtgrün SF bläulich. Egalisirt gut.

Guineagrün BV (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Lichtgrün SF bläulich. Gelbstichiges Grün.

Lichtgrün SF bläulich, Säuregrün (B, By). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Blaustichiges Grün. Wenig licht- und walkecht, nicht alkaliecht. Egalisirt gut.

Lichtgrün SF gelblich, Säuregrün SOF, Lichtgrün S, Säuregrün (B, By, C). Färbemethode und Eigenschaften wie Lichtgrün SF bläulich. Gelbstichiger als dieses. Egalisirt gut.

Neptungrün S (B). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht-, alkali-, säure- und waschecht.

Patentgrün V (M). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich lichtecht.

Säuregrün extra konz. B (By, C). Färbemethode und Eigenschaften wie Lichtgrün SF bläulich. Blaustichiges Grün. Egalisirt gut.

Wollgrün S (B, Ges). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Blaustichiges Grün. Ziemlich licht-, alkali- und walkecht. Egalisirt gut.

Die blauen sauren Farbstoffe.

Alkaliblau, Nicholsonblau, Lösliches Anilinblau. Diese Farbstoffe erfordern eine besondere Färbemethode. Wolle wird im kochenden Bade mit Soda oder Borax und der erforderlichen Menge Farbstoff angesotten; die Wolle bleibt hiebei farblos. Nach dem Spülen geht man in ein mit Schwefelsäure angesäuertes zweites Bad, in dem die Farbe entwickelt wird. Klares Blau. Ziemlich licht- und walkecht, nicht alkaliecht. Seide wird unter Zusatz von Marseiller Seife oder Borax gefärbt und mit Schwefelsäure entwickelt.

Azosäureblau B (M). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich walk- und wenig lichtecht. Egalisirt gut.

Azosäureblau 4 B (By). Wolle wird unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Grünstichiges Blau.

Benzalblau (Gg). Gefärbt mit Schwefelsäure.

Brillantblau (D). Gefärbt mit Essigsäure. Marineblau. Gut licht-, säure- und alkaliecht.

Cyanin B (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Patentblau superfein. Grünstichiges Blau. Stumpfer als Patentblau. Egalisirt gut.

Cyanol (C). Gefärbt mit Schwefelsäure. Klares Blau. Ziemlich licht- und alkaliecht. Seide wird ebenfalls mit Schwefelsäure gefärbt.

Echtsäureblau B (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Rothstichiges Blau. Ziemlich licht- und walkecht. Verhältnissmässig gut alkaliecht. Egalisirt gut.

Echtsäureblau R (M). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht- und walkecht. Egalisirt gut. Färbt auch auf chromgebeizte Wolle.

Eriocyanin (Gg). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gut alkaliecht, ferner gut licht- und waschecht. Egalisirt gut.

Höchster Neublau (M). Gefärbt mit Schwefelsäure. Klares Blau. Ziemlich walkecht, weniger lichtecht.

Indulin wasserlöslich, Echtblau R, Echtblau 3R, Indulin NN, Nigrosin wasserlöslich, Indulin 3 B, Indulin 6 B dienen zum Blaufärben

der Wolle und Seide. Die Färbungen sind von grosser Lichtechtheit, Wolle wird mit der nöthigen Menge Farbstoff im Färbebad gekocht, wobei man langsam nach und nach Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zugiebt. Ziemlich walk-, sehr lichtecht. Eine abwechselnde Behandlung mit Chlorkalklösung und Salzsäure erhöht die Aufnahmefähigkeit der Wolle für Indulin, verringert aber gleichzeitig (freies Chlor) die Walkfähigkeit. Seide färbt man in einem mit Schwefelsäure leicht angesäuerten Bastseifenbade, wobei man allmälig die Farbstofflösung zugiebt und die Temperatur von 60 auf 100 ° erhöht. Nach dem Färben und Waschen wird mit Schwefelsäure avivirt.

Ketonblau B (M). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht- und walkecht.

Ketonblau 4 BN (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Ketonblau B.

Ketonblau G (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Ketonblau B. Grünstichiges Blau.

Naphtazinblau (D). Gefärbt mit Schwefelsäure. Marineblau. Gut licht- und walkecht, zumal bei der Behandlung der Färbungen mit Kaliumbichromat.

Naphtolblau G (C). Gefärbt mit Glaubersalz und Essigsäure. Ziemlich licht- und waschecht, mässig walkecht.

Naphtolblau R (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Naphtolblau G.

Naphtylblau (K). Wolle wird unter Zusatz von oxalsaurem Ammonium gefärbt. Gut licht- und walkecht. Seide wird mit Schwefelsäure gefärbt. Wasserecht.

Neuviktoriaschwarzblau (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gut licht- und walkecht. Grünblau bis schwarzblau.

Patentblau superfein (M). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Reinblau, sehr klar. Ziemlich licht- und walkecht. Egalisirt gut. Wolldruck, wie auch die übrigen Marken.

Patentblau extra (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Patentblau superfein.

Patentblau A (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Patentblau superfein. Grüner als dieses, auch etwas licht- und walkechter.

Patentblau AJ1 (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Patentblau superfein. Etwas walkechter als dieses.

Patentblau B (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Patentblau superfein.

Patentblau J (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Patentblau superfein.

Patentblau N (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Patentblau superfein. Reinblau.

Resorcinblau, Fluorescirendes Blau, Bleu fluorescent. Wolle und Seide werden unter Zusatz von Essigsäure gefärbt. Auf Seide rothstichiges Blau.

Sulfoncyanin G (By). Wolle wird unter Zusatz von Ammoniumacetat gefärbt. Gut walk- und lichtecht.

Sulfoncyanin GR extra (By). Gefärbt mit Ammoniumacetat. Gut wasch-, walk- und lichtecht.

Sulfoncyanin 3 R (By). Wolle wird unter Zusatz von Ammoniumacetat gefärbt. Sehr walk- und lichtecht. Graublau bis dunkelblau.

Sulfoncyanin 5 R extra (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Sulfoncyanin GR extra.

Thiocarmin R (C). Gefärbt mit Schwefelsäure. Grünstichiges Blau. Mässig walk- und lichtecht.

Uraniablau (D). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht-, säure- und alkaliecht, mit Kaliumbichromat behandelt auch ziemlich walkecht.

Viktoriaschwarzblau (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Sehr lichtecht, ziemlich walkecht. Grünblau bis schwarzblau.

Wasserblau, Wasserblau 6 B extra, Opalblau, Chinablau, Baumwollblau, Methylblau, Seidenblau, Nachtblau, Lichtblau, Bayerisch Blau, Rothblau, Sergeblau, Marineblau, Blackleyblau. Wolle wird unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Ziemlich licht- und walkecht. Seide wird im mit Schwefelsäure angesäuerten Bastseifenbade gefärbt. Auch Baumwolle wird mitunter mit diesen Farbstoffen gefärbt.

Die violetten sauren Farbstoffe.

Alkaliviolett (B). Wolle wird am besten wie Alkaliblau im alkalischen Bade gefärbt. Blaustichiges Violett. Gut walkecht, mässig lichtecht. Seide wird unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Wasserecht.

Alkaliviolett CA (C). Wolle wird im neutralen Bade unter Zusatz von Borax gefärbt.

Alkaliviolett R (By). Wolle wird im neutralen oder alkalischen Bade gefärbt und (wie Alkaliblau) mit Säure entwickelt. Es lässt sich auch im sauren Bade färben. Gut waschecht.

Azosäureviolett 4 R (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich walk- und lichtecht. Rothstichiges Violett.

Benzalviolett (Gg). Gefärbt mit Schwefelsäure.

Echtsäureviolett 10 B (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Violett. Gut licht-, alkali- und walkecht. Egalisirt sehr gut.

Echtviolett bläulich (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Echtviolett röthlich.

Echtviolett röthlich (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht- und walkecht. Rothviolett.

Formylviolett S 4 B (C). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht- und walkecht, auf Seide waschecht. Egalisirt gut.

Guineaviolett 4 B (A). Wolle wird unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt, desgl. Seide. Gut walkecht, ziemlich lichtecht. Egalisirt gut.

Naphtylviolett (K). Wolle wird unter Zusatz von oxalsaurem Ammonium gefärbt. Rothstichiges Violett. Gut licht- und walkecht. Seide wird mit Schwefelsäure gefärbt. Wasserecht.

Neutralviolett O (M). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich wasch- und alkaliecht, mässig lichtecht.

Reginaviolett wasserlöslich (A). Gefärbt mit Schwefelsäure. Rothstichiges Violett. Ziemlich walkecht, wenig lichtecht, alkaliunecht.

Rothviolett 4 R S (B). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Roth. Mässig licht-, säure- und walkecht, alkaliunecht. Egalisirt gut.

Rothviolett 5 R S (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Rothviolett 4 RS. Blauer als dieses.

Säureviolett 2 B (B). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaues Roth. Mässig licht- und walkecht, alkaliunecht. Wolldruck, wie auch die übrigen Säureviolett.

Säureviolett 5 B (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Säureviolett 4 BN.

Säureviolett 6 B (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Säureviolett 4 BN.

Säureviolett 8 B extra (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blauviolett. Ziemlich lichtecht. Egalisirt gut.

Säureviolett 3 B N (B). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich walk- und alkaliecht, mässig lichtecht.

Säureviolett 4 BN, Säureviolett 6 B (B, By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Violett. Ziemlich walkecht, weniger lichtecht. Egalisirt gut.

Säureviolett 6 BN (B, By, Ges). Färbemethode und Eigenschaften wie Säureviolett 4 BN.

Viktoriaviolett 4 BS (M). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blaustichiges Violett. Gut walkecht, weniger licht- und alkaliecht. Egalisirt gut.

Viktoriaviolett 8 BS (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Viktoriaviolett 4 BS. Blaustichiger als dieses. Egalisirt gut.

Wollviolett S (B). Wolle wird mit Natriumbisulfat gefärbt. Rothstichiges Violett. Ziemlich licht-, weniger walkecht. Egalisirt gut.

Die braunen sauren Farbstoffe.

Azosäurebraun (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gelbstichiges Braun. Gut licht- und walkecht. Egalisirt gut. Wolldruck.

Echtbraun (By, M). Wolle wird unter Zusatz von Natriumbisulfat gefärbt, Seide unter Zusatz von Schwefelsäure. Mässig licht- und walkecht.

Echtbraun 3 B. Färbemethode und Eigenschaften wie Echtbraun G. Rothstichiges Braun.

Echtbraun G (A). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gelbstichiges Braun. Ziemlich licht- und walkecht.

Naphtylaminbraun, Echtbraun N (B). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gelbstichiges Braun. Gut licht-, weniger walkecht.

Orcellin (L). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Rothstichiges Braun. Ziemlich licht-, mässig walkecht.

Resorcinbraun (A). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gelbstichiges Braun. Ziemlich licht- und walkecht.

Säurebraun G (A). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht- und walkecht.

Säurebraun R (A). Gefärbt mit Schwefelsäure. Rothstichiges Braun. Ziemlich licht- und walkecht.

Sulfaminbraun A (D). Gefärbt mit Natriumbisulfat. Ziemlich licht- und walkecht.

Sulfondunkelbraun (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Sulfonbraun R. Schwarzbraun.

Sulfonbraun R (By). Wolle wird unter Zusatz von Ammoniumacetat gefärbt. Rothbraun. Gut walkecht, ziemlich lichtecht.

Die grauen und schwarzen sauren Farbstoffe.

Anthracitschwarz B (C). Wolle wird unter Zusatz von Natriumbisulfat und Glaubersalz gefärbt. Ziemlich licht- und walkecht.

Anthracitschwarz R (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Anthracitschwarz B.

Azosäureschwarz B (M). Wolle wird unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Mässig licht- und waschecht. Egalisirt gut. Wolldruck.

Azosäureschwarz G (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Azosäureschwarz B.

Azosäureschwarz R (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Azosäureschwarz B. Rothviolett.

Azoschwarz, Blauschwarz B (B, M). Färbemethode und Eigenschaften wie Brillantschwarz.

Brillantschwarz (B). Wolle wird unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Gut lichtecht, ziemlich walkecht, säure- und alkaliecht. Findet in der Wollfärberei ausgedehnte Verwendung.

Jetschwarz G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Jetschwarz R. Tiefschwarz.

Jetschwarz R (By). Wolle und Seide werden im neutralen Bade unter Zusatz von Kochsalz gefärbt. Blauschwarz. Gut licht- und walkecht.

Naphtolblauschwarz (C). Wolle wird unter Zusatz von Natriumbisulfat, Seide unter Zusatz von Essigsäure gefärbt. Gut licht- und walkecht.

Naphtolschwarz B (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Brillantschwarz. Wichtiger schwarzer Wollfarbstoff.

Naphtolschwarz 2 B, 3 B, 6 B (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Brillantschwarz.

Naphtylaminschwarz 4 B (C). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gut lichtecht, ziemlich walkecht.

Naphtylaminschwarz 6 B (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Naphtylaminschwarz 4 B. Blauer als dieses.

Naphtylaminschwarz D (C). Wolle wird im neutralen Bade oder unter Zusatz von Essigsäure gefärbt. Ziemlich licht- und walkecht.

Naphtylaminschwarz R (C). Gefärbt mit Essigsäure. Entwickelt mit Kupfervitriollösung. Gut wasch- und lichtecht.

Naphtylblauschwarz N (C). Gefärbt mit Schwefelsäure. Gut licht-, alkali-, säure- und waschecht, nach der Behandlung mit Kaliumbichromat auch walkecht.

Neuviktoriaschwarz 5 G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Neuviktoriaschwarz B. Tiefes Schwarz.

Silbergrau N (C). Wolle und Seide werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Gut lichtecht, ziemlich walkecht.

Sulfonblauschwarz (By). Gefärbt mit Ammoniumacetat. Gut licht- und walkecht.

Sulfonschwarz 3 B (By). Gefärbt mit Ammoniumacetat und Essigsäure. Gut licht- und walkecht.

Sulfonschwarz 4 B T. Färbemethode und Eigenschaften wie Sulfonschwarz 3 B. Weniger blaustichig als dieses.

Sulfonschwarz G (By). Gefärbt mit Ammoniumacetat. Blaustichiges Schwarz. Gut licht- und walkecht, ferner säure- und alkaliecht.

Sulfonschwarz R (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Sulfonschwarz G. Rothstichiges Schwarz.

Viktoriaschwarz B (By). Gefärbt mit Schwefelsäure. Blauschwarz. Gut licht-, alkali- und säureecht, ziemlich walkecht.

Viktoriaschwarz G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Viktoriaschwarz B.

Viktoriaschwarz 5 G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Viktoriaschwarz B. Tiefes Schwarz.

Wollgrau B (M). Wolle wird unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Blaustichiges Grau. Gut waschecht, wenig lichtecht.

Wollgrau G (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Wollgrau B. Gelbstichiges Grau.

Wollgrau R (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Wollgrau B. Rothstichiges Grau.

Wollschwarz (A, B). Wolle wird unter Zusatz von Natriumbisulfat gefärbt. Ziemlich lichtecht, mässig walkecht.

Wollschwarz B (D). Wie Wollschwarz P. Blaustichiges Schwarz.

Wollschwarz 2 B (D). Wie Wollschwarz P. Blaustichiges Schwarz.

Wollschwarz 3 B (D). Wie Wollschwarz P. Blaustichiges Schwarz.

Wollschwarz 4 B (A). Wolle wird unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Tiefschwarz. Gut licht- und waschecht.

Wollschwarz 6 B (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Wollschwarz 4 B. Blaustichiges Schwarz.

Wollschwarz P (D). Gefärbt mit Schwefelsäure. Ziemlich licht- und walkecht.

Wollschwarz SG (D). Wie Wollschwarz P. Tiefschwarz.

Die beizenfärbenden Farbstoffe.

Die Farbstoffe dieser Klasse zeichnen sich alle durch mehr oder weniger hervorragende Echtheitseigenschaften aus. Sie werden sowohl auf der pflanzlichen als auch auf der thierischen Faser mit Hülfe von metallischen Beizen befestigt. Der wichtigste beizenfärbende Farbstoff ist das Alizarin, man nennt daher auch wohl die ganze Klasse Alizarinfarbstoffe.

Die Anwendung der beizenfärbenden Farbstoffe. Die Verwendung metallischer Beizen beim Färben der verschiedenen Textilfasern mit gewissen Farbmaterialien war schon in den ältesten Zeiten bekannt, und speziell in der Türkischrothfärberei, zu der allgemein der Krapp verwendet wurde, hatte man es bereits zu hoher Vollendung gebracht.

Mit der Entdeckung der Synthese des Alizarinrothes im Jahre 1868 nahm die Türkischrothfärberei einen weiteren Aufschwung und sehr bald folgten andere künstliche Farbstoffe, die ebenfalls die Eigenschaft hatten, gebeizte Baumwolle und Wolle in sehr licht-, säure-, alkali-, wasch- und walkechten Tönen zu färben. Die beizenfärbenden Farbstoffe dienen sowohl zum Färben der Baumwolle und Wolle, als auch zum Färben der Seide.

Sehr viele dieser Farbstoffe zeigen an und für sich keine oder doch nur sehr geringe tinktorielle Eigenschaften, diese werden vielmehr

erst bei Gegenwart von Metallsalzen wahrnehmbar. Eine Lösung von Alizarinroth in Ammoniak lässt auf Zusatz eine Lösung eines Thonerdesalzes einen rothen, eines Kalksalzes einen rothbraunen, eines Zinnsalzes einen rothen, eines Eisensalzes einen blauschwarzen und auf Zusatz eines Chromsalzes einen braunen Niederschlag entstehen. In Folge ihrer Unlöslichkeit sind diese Farblacke in fertig gebildetem Zustande zum Färben ungeeignet. Sie müssen vielmehr in der Faser selbst gebildet werden. Es geschieht dies in der Weise, dass die zu färbende Faser zuerst mit einem der oben genannten Metallsalze gebeizt und hierauf in das den Farbstoff enthaltende Färbebad gebracht wird. Je nach der verwandten Beize entstehen hierbei verschiedene Färbungen; es gilt dies nicht nur für Alizarin, sondern auch für viele andere beizenfärbende Farbstoffe.

Anstatt die Faser vorher zu beizen, kann man sie auch mit gewissen beizenfärbenden Farbstoffen direkt färben und erst hierauf mit den Metallsalzen nachbeizen, wodurch dann ebenfalls der Farblack entwickelt wird. Endlich können auch Farbstoff und Metallsalz gleichzeitig auf die Faser gebracht und hier vereinigt werden. Die letztere Methode ist in der Färberei wenig gebräuchlich, dagegen findet sie im Katundruck ausgedehnte Anwendung.

Die am meisten verwendeten Metallsalze sind: Chromsalze, Thonerdesalze, Kalksalze, Zinnsalze, Eisensalze. Die Thonerdesalze und Kalksalze, auch die Zinnsalze, finden ihre ausgedehnteste Anwendung in der Türkischrothfärberei. Die Eisensalze dienen zur Herstellung violetter und schwarzer Färbungen. Die wichtigsten Beizen für alle Farbstoffe sind die Chromsalze.

Nur vereinzelte Anwendung finden Kupfer-, Zink- und Nickelsalze.

Da die Farblacke den basischen Farbstoffen gegenüber häufig als Beizen wirken, so können die mit beizenfärbenden Farbstoffen erzeugten Färbungen mit basischen Produkten überfärbt, geschönt werden.

Eine grosse Anzahl der beizenfärbenden Farbstoffe wird ihrer Schwerlöslichkeit wegen in Pastenform (Teigform) in den Handel gebracht.

Die Anwendung auf Baumwolle. Die bei weitem wichtigste Anwendung der beizenfärbenden Farbstoffe auf Baumwolle ist die Türkischrothfärberei. Da dieses Verfahren bei der Besprechung des Alizarinrothes eingehender beschrieben worden ist (s. S. 138), so sollen hier nur die übrigens nicht häufig angewandten allgemeinen Methoden des Beizens und Färbens der Baumwolle mit Farbstoffen ausschliesslich des Alizarins selbst kurz erwähnt werden. Wir folgen dabei den Angaben von Knecht, Rawson und Löwenthal.

Es ist im Allgemeinen nicht erforderlich, die Baumwolle vor dem Färben mit Beizenfarbstoffen mit Chlor zu bleichen. Es genügt vielmehr, sie 4 bis 5 Stunden mit Natronlauge von $\frac{2}{3}$° Bé. unter einem Drucke von 2 Atm. auszukochen. An Stelle des Aetznatrons kann auch Soda oder Wasserglas verwendet werden. Nur für zartere Farben, besonders für lichtes Rosa, ist Chlorbleiche erforderlich; die Einwirkung des Chlors ist aber möglichst auf die Zerstörung der natürlichen Farbstoffe der Baumwolle zu beschränken und die Bildung von Oxycellulose möglichst zu vermeiden, da diese sich nicht gleichmässig anfärbt, besonders nicht mit Alizarin. Aus diesem Grunde verdient auch unterchlorigsaures Natrium den Vorzug vor dem Chlorkalk.

Das Beizen mit Aluminiumbeizen gestaltet sich folgendermassen: Die abgekochte und ausgeschleuderte, noch feuchte Baumwolle wird in einem Bade, das auf 100 l Wasser 10 bis 20 kg neutralisirtes 50%iges Türkischrothöl enthält, umgezogen und gut ausgerungen. Die geölte Waare wird nun bei 40 bis 60° schnell getrocknet oder auch 1 bis 1 ½ Stunde unter einem Drucke einer halben Atmosphäre gedämpft. Durch das Trocknen und Dämpfen wird das Türkischrothöl zersetzt, und es werden neben schwefelsaurem Natrium oder Ammonium organische Säuren gebildet. Hierauf wird die Waare in einem 40 bis 50° warmen Bade aus Aluminiumacetat von 7° Bé. durchtränkt, ausgerungen und bei 40 bis 50° getrocknet. Für dunklere Färbungen wird das Oelen, Trocknen und Alaunen nach Bedarf wiederholt. Zur Entfernung überschüssiger Oelbeize und Befestigung der Thonerdebeize wird die Waare nun mit einem Bade von ½ kg Schlemmkreide auf 100 l Wasser 30 Minuten bei 30 bis 40° behandelt, „abgekreidet". Durch Behandlung mit phosphorsaurem Natrium oder kohlensaurem Ammonium, und ganz besonders mit arsensaurem Natrium erzielt man lebhaftere Färbungen. Nach dem Abkreiden wird die Baumwolle gründlich gespült und ohne zu trocknen gefärbt.

Das Färben geschieht am besten in Holzbottichen mit bleiernen oder verzinnten Dampfrohren. Eisenhaltiges sowie stark kalkhaltiges Wasser muss gereinigt werden. Am geeignetsten ist ein Wasser von 3 bis 8° Härte. Das Bad wird mit der erforderlichen Menge Farbstoff angesetzt und die Waare bei 25° eingelegt. Nach 20 Minuten langem Umziehen bei dieser Temperatur wird innerhalb einer halben Stunde zum Sieden erhitzt, noch eine Stunde gekocht und hierauf ausgerungen und getrocknet. Nach dem Färben wird die Waare noch ¼ Stunde mit einer Seifenlösung, die 5 bis 10 g Seife im Liter Wasser enthält, gekocht, dann gut gespült und getrocknet.

Dieses Beiz- und Färbeverfahren ist eine Vereinfachung des Alizarin-Neuroth-Prozesses; gut geeignet für andere Farbstoffe, ist es jedoch für Alizarinroth weniger zu empfehlen.

Ausser mit Türkischrothöl kann die Baumwolle auch mit Tannin behandelt werden; jedoch fallen die Färbungen dann weniger lebhaft aus. Die Baumwolle wird in einem heissen Sumachbade umgezogen, dann über Nacht darin ohne weiteres Erhitzen liegen gelassen, am anderen Tage ausgerungen, in ein Bad von basisch-schwefelsaurer Thonerde, 7° Bé., eingebracht, und in diesem wieder über Nacht liegen gelassen. Am dritten Tage wird gut ausgerungen und dann gründlich in kalkhaltigem Wasser gefärbt. Zum Färben benutzt man sehr kalkhaltiges Wasser und setzt weichem Wasser bis zu ¼ des Gewichts des Farbstoffes an Calciumacetat zu. Die Waare wird in das kalte Färbebad gebracht, dieses in einer Stunde zum Sieden erhitzt, eine weitere Stunde gekocht und hierauf die Baumwolle gespült und geseift.

Das Beizen der Baumwolle mit Chrombeizen geschieht in verschiedener Weise. Entweder wird das Chrom mit Türkischrothöl als fettsaures Chromoxyd, oder mit Tannin und Sumachextrakt als gerbsaures Chromoxyd auf der Faser fixirt. Häufig wird auch die Baumwolle mit einer alkalischen Chromhydroxydlösung gebeizt, wobei sich nach längerer Einwirkung freies Chromoxyd in der Faser ablagert.

Für die Beizung mit Türkischrothöl und Chlorchrom wird die

Waare mit einer passend verdünnten Türkischrothöllösung imprägnirt, getrocknet und über Nacht in eine Chlorchromlösung von 20° Bé. liegen gelassen. Dann wird sie ausgerungen, mit kalkhaltigem Wasser gespült und ohne zu trocknen gefärbt. Für dunklere Färbungen wird das Oelen und Chromiren wiederholt.

Soll das Chrom als gerbsaures Chromoxyd auf der Baumwolle befestigt werden, so wird die Waare in ein heisses Tanninbad eingelegt, hierin über Nacht belassen, dann ausgerungen und ohne zu spülen in ein Chlorchrombad von 20° Bé. übergeführt. Nach 4stündiger Imprägnation und Spülen in kalkhaltigem Wasser wird die Baumwolle gefärbt. Für dunklere Färbungen muss auch hier die Behandlung mit Tannin und Chlorchrom wiederholt werden. Mitunter wird auch die Baumwolle zuerst mit Türkischrothöl, dann mit Tannin und hierauf mit Chlorchrom behandelt. Diese Beizmethode ist also eine Combination der beiden vorstehenden Verfahren.

An Stelle des Chlorchroms in den eben beschriebenen Verfahren kann auch das Chromacetat verwendet werden. Ferner kann die Baumwolle auch durch blosses Einlegen in eine Lösung von Chlorchrom oder Chromacetat und Spülen mit kalkhaltigem Wasser gebeizt werden; diese Beizung genügt jedoch nur für helle Töne.

Um die Baumwolle mit einer alkalischen Chromhydroxydlösung zu beizen, löst man nach dem Vorgange von H. Köchlin 100 l Chromacetat von 20° Bé. in 128 l Natronlauge von 38° Bé., 4 l Glycerin und 170 l Wasser. Der Zusatz von Glycerin verhindert die Fällung von Chromoxyd bei längerem Stehen der Lösung. In dieser Lösung wird die Baumwolle über Nacht liegen gelassen, dann ausgerungen, gespült und gefärbt.

Das Färben auf Chrombeize wird in allen diesen Fällen im deutlich essigsauren Bade event. auch unter Zusatz von Calciumacetat vorgenommen. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur eingegangen, dann langsam während einer Stunde zum Kochen erhitzt, eine weitere Stunde gekocht und schliesslich gespült, geseift und getrocknet.

Ein Vorbeizen mit Eisensalzen findet nur selten statt. Man verwendet meist Eisenacetat. In einer Lösung dieses Salzes wird die Waare durchtränkt, dann getrocknet und zur Befestigung des Eisenoxyds 48 Stunden in der Oxydationsbeize gelassen. Dann wird mit einem Bade von 5 bis 10 g Schlemmkreide auf 1 l Wasser „abgekreidet“ und gut gewaschen. Lebhaftere Färbungen werden dadurch erhalten, dass man die Waare vor dem Beizen mit Eisenacetat durch Türkischrothöllösung zieht. Es wird ohne Zusatz von Essigsäure gefärbt.

Die Anwendung auf Wolle. Die bei weitem ausgedehnteste Anwendung finden die beizenfärbenden Farbstoffe zum Färben der Wolle. Entweder beizt man die Wolle zuerst und färbt dann aus, oder man färbt den betreffenden Farbstoff direkt ohne Beize und entwickelt erst dann durch nachträgliche Behandlung mit einem Metallsalze.

Das Beizen der Wolle geschieht entweder mit Alaunsalzen oder mit Chromsalzen. Die Alaunbeize wird fast nur für rothe Töne angewendet, während die Chrombeize in grösstem Maassstabe für alle beizenfärbenden Farbstoffe als Vorbeize dient. Beim Beizen der Wolle mit Alaunbeize wird das Bad mit 5 % Weinstein und 8 % Alaun angesetzt; dann geht man mit der vorher sorgfältig gereinigten Waare ein

und kocht unter gutem Umziehen 1 ½ Stunde (Ansieden, Vorsieden). (Vorschrift der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.) Das zum Ansieden verwendete Flüssigkeitsquantum soll nicht mehr als das 50fache und nicht weniger als das 30fache des Wollgewichts betragen. Hat man zu viel Flotte, so wird die Alaunbeize ungenügend fixirt, zum Theil schon ausserhalb der Faser Thonerde ausgeschieden und dann nur oberflächlich auf der Wolle abgelagert, so dass man beim Ausfärben leere und stark abreibende Färbungen erhält. Ist die Beizflotte zu konzentrirt, so fixirt die Wolle zugleich mit der Thonerde eine grössere Menge von Säure, welche dann die Lackbildung beim Ausfärben hindert und unechtere Färbungen entstehen lässt. Sowohl das zu verwendende Wasser als auch der Alaun müssen eisenfrei sein, weil schon geringe Mengen Eisen die rothen Färbungen trüben. An Stelle des Weinsteins, der die Aufgabe hat, die Zersetzung des Alauns zu verlangsamen und dadurch, dass er die Thonerde längere Zeit gelöst hält, ein gründliches Durchdringen der Wollfaser ermöglicht, können auch Weinstein und Oxalsäure oder auch Oxalsäure allein verwendet werden.

Weit häufiger als die Thonerdesalze werden die Chromsalze zum Ansieden der Wolle verwendet. Meistens wird die Kaliumbichromat-Weinsteinbeize gewählt, weil diese für die meisten Farbstoffe die besten Resultate giebt. Man bestellt das Beizbad für ganz dunkle Färbungen mit 4% Kaliumbichromat und 3% Weinstein, für mittlere Färbungen mit 3% Kaliumbichromat und 2½% Weinstein, und für ganz helle Färbungen mit 1% Kaliumbichromat und 1% Weinstein. Die normalen Verhältnisse sind 3% Kaliumbichromat und 2½% Weinstein; bei hartem Wasser werden ausserdem zur Korrektur des kohlensauren Kalkes im Wasser noch 5 bis 10% Essigsäure von 8° Bé. zugegeben, da sonst der Weinstein in Folge der Neutralisation nicht zur Wirkung kommt und die Wolle ungenügend gebeizt wird.

Nach 1½- bis 2stündigem Kochen wird die Waare aus dem Beizbade herausgenommen, gut ausgeschleudert und am besten über Nacht liegen gelassen, bevor sie gespült und gefärbt wird.

Bei diesem Beizprozesse wird zunächst von der Wolle die Chromsäure aus dem Kaliumbichromat fixirt, welche dann durch das fortgesetzte Kochen unter dem Einflusse des Weinsteins und der Wolle selbst zu Chromhydroxyd reduzirt wird; durch das Liegen über Nacht wird dieser Reduktionsprozess noch vervollständigt. Die mit Kaliumbichromat und Weinstein gebeizte Wolle soll eine blassgrünliche, nicht bräunliche oder gelbliche Farbe zeigen. Zwischen den Operationen des Beizens und Färbens muss die Waare feucht gehalten und vor der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes bewahrt werden; es entstehen sonst leicht unegale Färbungen, da an den eintrocknenden Stellen die immer noch vorhandene Chromsäure reduzirt und dadurch die Beize an diesen Stellen verstärkt wird. Statt des Weinsteins verwendet man auch andere Hülfsbeizen, wie Oxalsäure, Schwefelsäure und Milchsäure. Der Ersatz des Weinsteins ist beim Färben mit solchen Farbstoffen, welche empfindlich gegen Chromsäure sind, und daher auf allen Beizen, die solche noch in erheblicher Menge enthalten, trübere Töne liefern, nicht empfehlenswerth. Beim Ersatz des Weinsteins durch Schwefelsäure werden häufig walkechtere Färbungen erzielt. Man beizt mit 4% Kaliumbichromat und 1,5% Schwefelsäure für dunklere Färbungen, mit 3% Kalium-

bichromat und 1% Schwefelsäure für mittlere Färbungen. Helle Farben färbt man zweckmässig nicht auf Kaliumbichromat-Schwefelsäure-Beize. Bei Verwendung von hartem Wasser wird die Menge der Schwefelsäure um 0,5 bis 1,5% erhöht. Das Ansieden geschieht ebenso wie es oben für das Beizen mit Kaliumbichromat und Weinstein beschrieben wurde. Zunächst wird die Chromsäure in Freiheit gesetzt und von der Wolle fixirt, beim weiteren Kochen wird dann ein Theil der Chromsäure durch die Wolle zu Chromhydroxyd reduzirt; da jedoch ausserdem kein reduzirendes Mittel zugegen ist, so ist nach Beendigung des Beizprozesses noch immer Chromsäure wahrscheinlich als chromsaures Chromoxyd auf der Wolle vorhanden. Diese Beize scheint gewisse Farbstoffe besser zu fixiren als die keine oder wenig Chromsäure enthaltende Wolle, da sie häufig walkechtere Färbungen liefert als die mit Kaliumbichromat und Weinstein angesottene Wolle.

Auch die neuerdings mehr in Aufnahme kommende Milchsäure reduzirt die Chromsäure sehr glatt zu Chromoxyd. Die mit Kaliumbichromat und Milchsäure vorgebeizte Wolle liefert mit chromsäureempfindlichen Farbstoffen noch reinere Töne als die mit Kaliumbichromat und Weinstein gebeizte Faser. Man beizt für dunklere und mittlere Färbungen mit 2% Kaliumbichromat, 3% Milchsäure von 50% und 1% Schwefelsäure. Die Waare wird in das auf 70° erwärmte Beizbad eingebracht, 1/2 Stunde umgezogen, hierauf das Bad zum Kochen erhitzt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur umgezogen. Für helle Töne auf Garnen, ferner für dickere Tuche ist jedoch der Weinstein als Hülfsbeize vorzuziehen.

Statt der Kaliumbichromatbeize wird in neuerer Zeit auch das Ansieden mit 4% Fluorchrom und 1% Oxalsäure empfohlen. Bei diesem Verfahren wird das Chrom ausschliesslich in seiner niedereren Oxydationsstufe auf der Wollfaser fixirt. Dies hat den Vortheil, dass hellere Farben auf Fluorchrombeize lichtechter erscheinen als auf der Kaliumbichromatbeize. Bei Anwendung von Kaliumbichromat enthält die Wolle, auch wenn man mit Weinstein ansiedet und lange kocht, stets noch etwas Chromsäure, die auch beim Ausfärben, Walken und Waschen nicht vollständig verschwindet, sondern unter dem Einflusse des Lichtes auf die Farbstoffe einwirkt und sie rascher zerstört. Bei Modefarben ist demnach die Fluorchrombeize zu empfehlen, weil sie die Sicherheit bietet, dass diese unliebsame Wirkung der Chromsäure nicht auftreten kann. (Vorschrift der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.)

Zum Färben der mit Thonerde gebeizten Wolle, das, wie bereits oben bemerkt, meist nur mit Alizarinroth und analogen Farbstoffe geschieht, setzt man das Färbebad mit der erforderlichen in Wasser angeriebenen und durch ein Sieb gegebenen Farbstoffmenge, 2 bis 7% Calciumacetat und 0,5 bis 2% Tannin an, giebt, falls das Wasser sehr hart ist, noch eine geringe Menge von Essigsäure zu, und legt die Waare bei gewöhnlicher Temperatur in das Bad ein. Dann wird unter gutem Umziehen zum Kochen erhitzt, noch 1 bis 1 1/2 Stunde gekocht, darauf gespült und getrocknet.

Beim Färben der mit Chrom gebeizten Wolle ist unter allen Umständen ein deutlicher Ueberschuss von Essigsäure erforderlich. Das Färbebad wird mit 1 l Essigsäure von 6° Bé. auf 1000 l Wasser, oder

mit 2 l Essigsäure bei einem 10° hartem Wasser bezw. einer noch grösseren Menge Säure bei noch härterem Wasser angesetzt und hierauf der zu färbende Farbstoff, welcher vorher mit Wasser angerührt und durch ein Sieb gedrückt worden ist, zugegeben. Dann wird die Waare bei gewöhnlicher Temperatur eingelegt, 15 Minuten umgezogen, und die Temperatur innerhalb einer Stunde zum Kochen gesteigert. Nach weiterem 1½ bis 2½stündigem Erhitzen wird die Waare herausgenommen, gespült und getrocknet.

Häufig färbt man auch unter Zusatz von essigsaurem Ammonium, da dieses das Aufziehen der Farbstoffe auf die mit Chrom gebeizte Wolle verlangsamt. Man macht von dieser Wirkung des Ammoniumacetats stets dann Gebrauch, wenn der zu färbende Farbstoff Neigung zeigt, zu schnell und oberflächlich auf die Faser aufzuziehen und damit Veranlassung zu unegalen Färbungen und nicht genügenden Durchfärbungen giebt.

Wie bereits oben bemerkt, können eine Anzahl von Farbstoffen dieser Klasse auch in der Weise fixirt werden, dass sie zuerst direkt im sauren Bade gefärbt und dann durch nachträgliche Behandlung der direkten Färbung mit Metallsalzen, wie Chrom- und Thonerdeverbindungen, entwickelt werden. Theilweise ist diese Entwickelung der Färbungen mit Metallsalzen auf eine Lackbildung, theilweise aber auch auf eine Oxydation zurückzuführen. Die auf diese Weise durch Oxydation auf der Faser befestigten Farbstoffe zählen eigentlich streng genommen nicht zu den beizenfärbenden Farbstoffen, immerhin sind sie auch hier abgehandelt worden, da sich eine Grenze zwischen den mittelst Chromsalzen in Lacke überführbaren und den mittelst dieser Salze oxydirbaren Farbstoffen nicht immer aufrecht erhalten lässt.

Man setzt das Färbebad mit der erforderlichen Menge Farbstoff an, giebt Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion und Glaubersalz zu und geht mit der Waare bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur ein. Nach 1- bis 1½stündigem Kochen ist die Färbung beendet. Das Entwickeln nimmt man entweder in demselben Bade oder im frischen Bade vor. Theilweise verwendet man hierzu Kaliumbichromat oder Natriumbichromat, theilweise aber auch Alaun und Fluorchrom. Die letzteren beiden Beizen sind stets dann vorzuziehen, wenn eine Zerstörung des Farbstoffes durch Oxydation zu befürchten ist. Die Methode des Färbens und Entwickelns in einem Bade hat den Vortheil weniger Zeit und weniger Arbeit zu erfordern, als die Methode des Färbens und Entwickelns in zwei Bädern, dagegen liefert sie nicht so reibechte Färbungen, da ein Theil des im Beiz- und Färbebade selbst sich niederschlagenden Lackes oder Oxydationsproduktes sich auf der Faser nur oberflächlich festsetzt. Bei der letzteren Methode können die einzelnen Bäder wiederholt benutzt werden.

Gewisse beizenfärbende Farbstoffe können auch in einem Bade gefärbt werden, das direkt mit der Beize und dem Farbstoffe angesetzt ist. Als Beize verwendet man meist Kaliumbichromat oder falls der Farbstoff mehr oder weniger leicht durch Oxydation zerstört wird, Fluorchrom oder Alaun. Die Färbungen sind jedoch, wie leicht zu verstehen, nicht ganz so echt wie die nach den vorstehenden Verfahren erhaltenen. Das Bad wird mit dem Farbstoffe, 3% Kaliumbichromat oder Alaun etc. und 3% Oxalsäure angesetzt, hierauf wird mit der

Waare bei 30° eingegangen und in 1 Stunde zum Kochen erhitzt. Nach weiterem einstündigem Kochen ist die Färbung beendet; man spült dann und trocknet.

Anwendung auf Seide. Die für die Fixirung der beizenfärbenden Farbstoffe nothwendigen Metalloxyde werden von der Seide verhältnissmässig leicht aufgenommen. Durchtränkt man Seide längere Zeit mit der Lösung eines Metallsalzes, so schlagen sich in der Faser selbst sehr bald Metallhydroxyde oder stark basische Salze nieder. Diese sind mehr oder weniger fest mit der Seidensubstanz verbunden und können durch Spülen mit Wasser nicht entfernt werden. Diese Metalloxyde verbinden sich ebenfalls wie beim Färben der Wolle in dem warmen Färbebade mit dem angewandten Farbstoffe zu einem verhältnissmässig echten Lacke.

Der Griff der Seide leidet beim Beizen; daher wird diese Faser, obwohl sie von den beizenfärbenden Farbstoffen echter gefärbt wird, meist mit anderen (sauren oder basischen) Farbstoffen gefärbt. Als Beizen sind in erster Linie zu nennen Thonerdesalze, Chromsalze und Eisensalze.

Beim Beizen mit Thonerdesalzen wird die entschälte Seide beispielsweise in ein Bad, das mit 1 kg eisenfreiem Alaun, 10 l Wasser und 100 g krystallisirter Soda oder auch mit 1 kg eisenfreier schwefelsaurer Thonerde, 10 l Wasser und 200 g krystallisirter Soda angesetzt und bis zur vollständig klaren Lösung erwärmt worden ist, eingelegt, 20 Minuten umgezogen und dann mehrere Stunden oder über Nacht in der Beizflotte liegen gelassen. Hierauf ringt man gut aus, spült mit Wasser und zieht die Seide durch ein 80° warmes Seifenbad, welches ca. 10% Seife vom Gewicht der Seide enthält. Dann wird nochmals gespült und endlich in das Färbebad gebracht. Die Alaun- oder Thonerdebeize wird besonders für helle Töne angewandt.

Zum Beizen der Seide mit Chrom wird dieselbe 2 bis 6 Stunden in eine Chlorchromlösung von 20° Bé. eingelegt, dann gründlich gespült und wie oben für die Alaunbeize angegeben mit Seifenlösung geseift oder auch 15 Minuten mit einem Wasserglasbade von 1° Bé. behandelt. Nach dem Spülen ist die Seide zum Färben fertig.

Die Eisenbeize eignet sich besonders für dunkle und besonders schwarze Töne. Die Seide wird 1 bis 3 Stunden in eine 20 bis 30° Bé. starke Lösung von salpetersaurem Eisen eingelegt, gut gespült und 1 Stunde mit 10% Marseiller Seife bei 75° geseift und nochmals gewaschen.

Die so vorgebeizte Seide wird nun in das mit der nöthigen Menge Farbstoff, 1% Essigsäure von 8° Bé. und auf 100 l Flüssigkeit mit 20 kg Bastseife angesetzte Färbebad gebracht, 15 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur umgezogen, dann wird das Bad innerhalb 45 Minuten auf 90° erwärmt und nun 1 Stunde bei dieser Temperatur gefärbt. Nach dem Färben wird die Seide gespült, in einem starken Seifenbade geseift, nochmals gespült und zum Schluss mit Essigsäure oder Weinsäure avivirt.

Die rothen beizenfärbenden Farbstoffe.

Alizarin, Alizarin I, Alizarin Ia, Alizarin Ie, Alizarin V, Alizarin V1. Das im Handel vorkommende „Alizarin“ enthält meistens

neben Alizarin noch verwandte Farbstoffe, wie Anthra- und Flavopurpurin: herrschen die letzten beiden vor, so heisst das Produkt gelbstichiges Alizarin. Ein fast reines Alizarin führt die Bezeichnung blaustichiges Alizarin. Dieser Farbstoff wird hauptsächlich an Stelle des Krapps in der sogen. Türkischrothfärberei für Baumwolle, daneben aber auch in der Woll- und Seidenfärberei benutzt; zu seiner Befestigung ist jedoch die Vermittelung einer Beize nöthig, da das Alizarin weder zur thierischen noch pflanzlichen Faser irgendwelche Affinität zeigt. Je nach der angewandten Beize entstehen verschieden gefärbte Farblacke. Mit Thonerdebeizen giebt das Alizarin rothe, mit Zinnoxydbeizen orange, mit Chromoxydbeizen bordeauxbraune und mit Eisenoxydbeizen violette Färbungen, die alle ausserordentlich echt gegen Licht, Seife, Walke etc. sind.

Baumwolle wird entweder als Garn oder als Gewebe türkischroth gefärbt.

Man unterscheidet zwei Verfahren zum Türkischrothfärben der Garne, das Altroth-, Emulsions- oder Weissbadverfahren und das Neuroth- oder Türkischrothölverfahren.

Weissbadverfahren. 1. Das Baumwollgarn wird in Hochdruckkesseln mit Sodalösung von 0,75 bis 1° Bé. abgekocht, gespült, ausgequetscht und an der Luft oder in Trockenmaschinen getrocknet. Sollen hellere Nuancen gefärbt werden, so muss die Baumwolle gebleicht werden, anderenfalls aber unterlässt man das Bleichen, da derartig behandeltes Garn nicht so volle Töne giebt.

2. Erstes Emulsionsbad. Hierauf gelangt das Garn in eine Emulsion, deren Wirksamkeit hauptsächlich auf einer Suspension von Trioleïn in einer Lösung von ölsaurem Natron und Natriumkarbonat beruht und die durch Mischen von Tournantöl mit Schaf- oder Kuhmist in einer wässerigen Lösung von Soda bereitet wird. Hummel nimmt zur Bereitung dieser Emulsion 75 kg Olivenöl, 8 kg Schaf- oder Kuhmist, 1000 l Wasser und soviel von einer konzentrirten Sodalösung, bis das Ganze 1,4° Bé. zeigt. In diesen Bädern wird das Garn bei 40° entweder mit der Hand oder besser mit der sogen. Garnpassir- und Ausringmaschine eingeweicht und nach der vollständigen Imprägnation gleichmässig ausgewunden.

Die zu diesem Zwecke von C. G. Hauboldt jr. in Chemnitz konstruirte Passirmaschine, Fig. 22, hat auf jeder Seite eine feststehende Spule *A* und eine auf der Achse eines Zahnrades sitzende drehbare Spule *B* und eine Ausquetschwalze *C*. Die Garnsträhne werden über die beiden Spulen *A* und *B* gehängt, wobei der freie Theil des Garns in den unter den Spulen befindlichen Kasten *D* fällt, der die Flüssigkeit enthält. Nun setzt man die Maschine in Gang; ein unter der festen Spule befindlicher Eintaucher fällt herunter, taucht das Garn gründlich in die Flüssigkeit ein, die feste Spule kuppelt ein und fängt an, das Garn umzuziehen, wobei sich die Ausquetschwalze an die feste Spule automatisch anlegt und durch Pressung die während des Passirens aufgenommene Flüssigkeit ausdrückt. Nach einer gewissen Zeit bleibt die feste Spule stehen, die Quetschwalze hebt sich ab, ein Gegengewichtshebel *E* löst sich und zieht die auf der Achse des Zahnrades sitzende Spule zurück, wodurch das Garn straff gespannt und mit seinem hängenden Ende aus der Flüssigkeit gehoben wird. Um einen Ueberschuss der letzteren aus dem Garn zu entfernen, machen

die beweglichen Spulen einige Umdrehungen, wodurch das Garn in derselben Weise gewrungen wird, wie mit der Hand am Wringpfahl. Ist dies geschehen, so drehen sich die Spule in entgegengesetzter Richtung bis zur ursprünglichen Lage des Garns zurück, die feststehende Spule dreht sich, so dass nunmehr andere Theile des Garns auf den Spulen aufliegen und das Auswinden wiederholt sich.

Die so imprägnirten Strähne lässt man über Nacht an der Luft liegen und trocknet sie in einem Ofen bei 55 bis 60°. Während dieser Zeit führt die Gegenwart des Natriumkarbonats, der Luft und der Wärme eine Zersetzung des Trioleïns in Oelsäure und Glycerin herbei, wo-

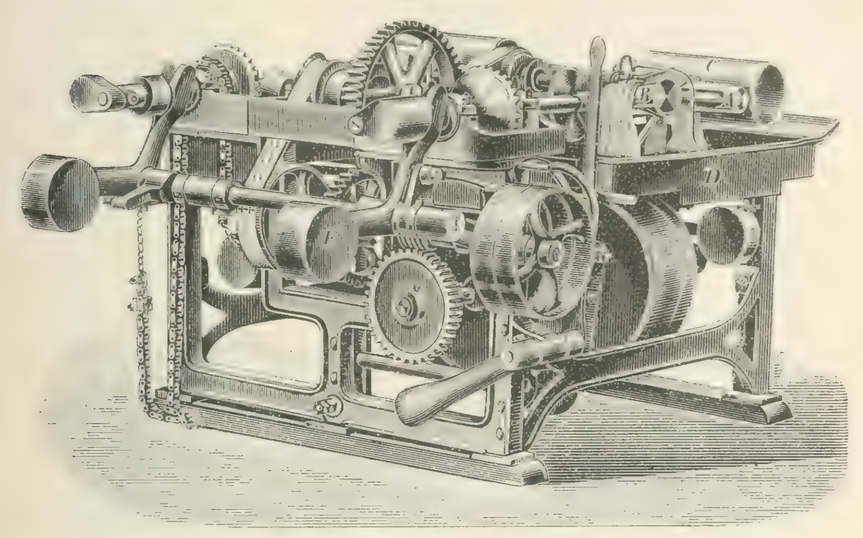


Fig. 22. Garnpassir- und Ausringmaschine zum Oelen von Baumwollgarn.

bei die Oelsäure oxydirt wird und sich als unlösliche Oxyfettsäure auf der Faser fixirt.

3. und 4. Diese Operation wiederholt man zweimal; lässt jedoch nicht in Haufen liegen, sondern trocknet an der Luft.

5., 6., 7. und 8. Das Garn wird viermal mit einer Sodalösung von 0,7° Bé., den sogen. Weissbädern, behandelt. Diese entfernen das von der Faser nicht gebundene Oel, wobei die anfangs farblose Flüssigkeit mit dem von der Faser entfernten überschüssigen Oel eine weissliche Emulsion bildet. Nach dem Einweichen wird das Garn ausgewunden und getrocknet.

9. Das Garn wird während 24 Stunden in reines Wasser von 50° eingelegt, gewaschen und bei 60° getrocknet.

10. Sumachiren oder Galliren. Nach dem Trocknen wird das Garn noch warm mit einer Sumachabkochung von 1° Bé. 4 bis 6 Stunden bei 40 bis 50° behandelt und in einer Centrifuge ausgeschleudert.

11. Beizen oder Alauniren. Das Garn wird in eine Lösung von basischem Alaun von 5° Bé. bei 40 bis 50° gebracht und nach 24 Stunden ausgeschleudert. Das Alauniren bezweckt die Bildung von unlöslichem oxyfettsaurem und gerbsaurem Aluminiumoxyd. Mitunter setzt man

der Lösung des basischen Alauns geringe Mengen von Rothbeize und Zinnsalz zu.

12. Färben oder Krappen. Auf 1 kg Baumwollgarn verwendet man 150 bis 180 g Alizarin (10%ig), 30 g gemahlenen Sumach, 300 g Ochsenblut und bisweilen noch etwas Kreide, legt das Garn in die kalte Flotte ein, erwärmt allmälig zum Sieden und erhält 1/2 bis 1 Stunde auf dieser Temperatur. Die während der 11. Operation gebildete unlösliche Verbindung tritt hier mit Alizarin zu einem rothen Farblack zusammen.

13. Erstes Schönen oder Aviviren. Um die Verunreinigungen des Farblackes zu entfernen und sein Feuer zu erhöhen, wird das Garn 4 Stunden in einem Hochdruckkessel mit einer Lauge gekocht, die 30 g Krystallsoda und 30 g Palmseife auf 1 kg Garn enthält.

14. Zweites Schönen oder Rosiren. Das Garn wird noch einmal, und zwar mit einer Lösung, die 25 g Palmseife und 1 1/2 g Zinnsalz auf

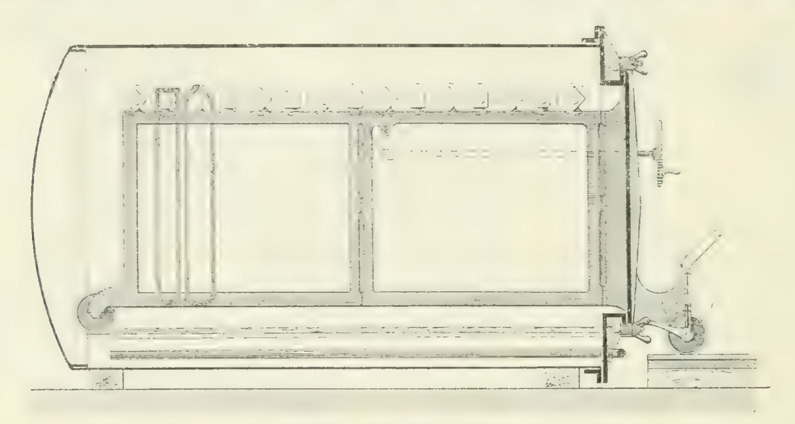


Fig. 23. Dämpfapparat.

jedes kg Garn enthält, 1 bis 2 Stunden unter Druck gekocht, wobei sich wahrscheinlich ein Zinnoleat bildet, das sich auf der Faser niederschlägt und als durchsichtige Schicht den Farblack schützt und dessen Echtheit erhöht.

15. Nach dem zweiten Schönen werden die Garne sorgfältig gewaschen, in einer hydraulischen Presse möglichst entnässt und getrocknet.

Neuroth- oder Türkischrothölverfahren. Dasselbe nimmt bedeutend weniger Zeit in Anspruch als das Altrothverfahren, jedoch ist die Echtheit der Färbungen nicht so hervorragend. An Stelle des Tournantöls tritt ein mit Ammoniak neutralisirtes Türkischrothöl.

1. Das Baumwollgarn wird mit Soda abgekocht und gewaschen, dann

2. mit einer warmen Lösung von neutralisirtem Türkischrothöl auf der Passirmaschine durchtränkt und bei 60° getrocknet.

3. Hierauf wird das Garn in Dampfkesseln während 1 bis 1 1/2 Stunden bei 1/2 Atmosphäre Ueberdruck gedämpft.

Ein von Hauboldt in Chemnitz gebauter Dämpfapparat, der besonders auch zum Dämpfen baumwollener Gewebe dient, besteht aus einem auf Rollen laufenden gusseisernen Wagen und einem schmiedeeisernen Kessel (Fig. 23). Die Waare wird über drehbare Stäbe, die sich auf

dem Wagen befinden, gehängt, und der ganze Wagen auf Laufschienen in den Kessel eingefahren. Unter den Laufschienen befindet sich ein Dampfrohr, durch das nach dem Schliessen des Kessels mit dem Verschlussdeckel so lange Dampf eingelassen wird, bis ein gewisser Dampfdruck im Kessel vorhanden ist. Der Verschlussdeckel ist mit dem Wagen verbunden. Die Holzstäbe können durch ein Handrad gedreht werden.

Durch das Dämpfen der mit Türkischrothöl behandelten Baumwolle werden nach Liechti und Suida die Ammoniumverbindungen der Glycerinschwefelsäureester der Oxyoleïnsäure und der Oxystearinsäure in Ammoniumsulfat, Glycerin und die Oxyfettsäuren zersetzt.

4. Das Garn wird durch mehrstündiges Einlegen in eine 5° Bé. starke Lösung von Aluminiumacetat oder basischem Aluminiumsulfat gebeizt, hierauf der Ueberschuss der Thonerdelösung durch Pressen oder Centrifugiren entfernt und, um das an Oxyfettsäuren nicht gebundene Aluminiumoxyd auf der Faser zu befestigen, mit einem 40° warmen Kreidebad behandelt, das 20 bis 30 g im Liter Wasser enthält, sodann gewaschen.

5. Das Färben geschieht in einer Flotte, die mit 15 bis 20% Alizarin (10%ig) und 15% essigsaurem Natron angesetzt wurde, anfangs während einer halben Stunde in der Kälte, später steigert man auf eine Temperatur von 70°, bei der man stehen bleibt, bis das Bad erschöpft ist. Nach dem Waschen und Trocknen folgt

6. ein zweites Präpariren mit Türkischrothöl,

7. ein zweites Dämpfen während 1 Stunde und

8. und 9. ein erstes und zweites Schönen mit Seife unter Druck in geschlossenen Kesseln.

Das Türkischrothölverfahren wird sowohl auf Garne als auch auf Gewebe angewendet.

Baumwollene Gewebe werden nach dem soeben beschriebenen, weiter nach dem Steiner'schen und dem Schlieper'schen Verfahren gefärbt.

Steiner's Verfahren. 1. Die Gewebe werden zuerst mit Wasser, dann mit Natronlauge abgekocht, gewaschen, in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gelegt, gewaschen, zur Neutralisation etwa noch im Gewebe zurückgebliebener Säure mit verdünnter Natriumkarbonatlösung geklotzt und getrocknet.

2. Oelen. Hierauf wird die Waare in ausgebreitetem Zustande auf einer Oelklotzmaschine mit Olivenöl von 110° geklotzt.

Nach dem Klotzen wird das Gewebe bei 70° in Trockenöfen getrocknet und 3. bis 9. siebenmal hinter einander in ausgebreitetem Zustande durch eine Natriumkarbonatlösung von 2.7° Bé. gezogen und jedesmal bei 70 bis 77° getrocknet.

10. Nach dieser Verseifung des Oeles auf der Faser und der theilweisen Oxydation der Fettsäuren durch das jedesmalige Trocknen wird das Gewebe durch eine Kufe mit mehreren Abtheilungen gezogen, von denen die erste mit einer 40° warmen verdünnten Natriumkarbonatlösung, die anderen aber mit Wasser gefüllt sind, und getrocknet. Hierauf

11. mit einer Lösung von basischem Alaun gebeizt,

12. mit Alizarin gefärbt und

13. bis 14. im Hochdruckkessel geschönt, wie unter den Operationen 13. und 14. des Weissbadverfahrens angedeutet wurde.

Zur Herstellung von Alizarinrosa und Alizarinpurpur verfährt man genau nach den beschriebenen Verfahren, nur nimmt man weniger Beize, blaustichiges Alizarin und weniger Oelpräparat. Wendet man statt der Aluminiumbeize eine Eisenbeize an, so erhält man violette Farben mit lebhaftem Glanz; dabei ist zu beachten, dass die Nuance hell ausfällt, wenn die Baumwolle nur einmal mit der Oelemulsion behandelt wurde, dagegen dunkel, wenn diese Behandlung wiederholt wurde. Für Violettschwarz präparirt man die Baumwolle mit Oel, behandelt mit einem Gerbsäurebade und hierauf mit einer Lösung von holzessigsaurem oder schwefelsaurem Eisen. Hierauf wäscht man und färbt mit Alizarin unter Zusatz von Calciumacetat aus. Nach dem Färben wird gewaschen und bei 60° geseift.

Wolle wird durch Alizarin in loser Form als Garn und im Stück gefärbt. Immer muss dem Färben eine sorgfältige Reinigung der Faser vorausgehen. Die Färbungen sind ausserordentlich echt gegen Licht, Säuren und Alkalien.

Für Alizarinroth beizt man die Wolle mit 6 bis 10% eisenfreiem Aluminiumsulfat und 5 bis 8% Weinstein, erwärmt allmälig zum Sieden und behält diese Temperatur während 1/4 bis 1/2 Stunde bei. Die gewaschene und gleichmässig durchnässte Wolle wird sodann in besonderem Bade mit 10% Alizarin (20%ig) und, falls das benutzte Wasser nicht genügend kalkhaltig ist, 4 bis 5% essigsaurem Kalk oder der entsprechenden Menge gemahlener Kreide anfangs in der Kälte, später unter allmäligem Erhitzen zum Sieden und Andauern dieser Temperatur während 1/4 bis 1 Stunde ausgefärbt.

Für bordeauxbraune Töne beizt man mit 3 bis 4% Kaliumbichromat und 3% Weinstein, an dessen Stelle auch 1% Schwefelsäure von 66° Bé. treten kann, und färbt mit 10% Alizarin (20%ig).

Für violette bis schwarze Töne beizt man mit 4 bis 12% Ferrosulfat und 10 bis 30% Weinstein und färbt im besonderen Bade mit 10% Alizarin (20%ig) und 5% essigsaurem Kalk aus.

Wendet man ammoniakalische Nickelsulfate und Uransalze an, so erhält man beim Ausfärben mit Alizarin graue und schieferfarbene Nuancen.

Seide wird mit Alizarin äusserst selten gefärbt.

Alizarinroth S, Alizarin WS, Alizarin-Pulver W, Alizarin WSJ, Alizarincarmin färbt mit Thonerde gebeizte Wolle feurigroth, mit Chrom gebeizte bordeauxroth. Die entstehenden Lacke sind nicht so widerstandsfähig wie die mit Alizarin erzeugten.

Wolle beizt man kochend mit 10% Alaun, 3% Weinstein und 2% Oxalsäure, wäscht und färbt in einem Bade, das bei kalkhaltigem Wasser mit 0,1 bis 0,2 Volumprozenten Essigsäure von 6° Bé., ferner 2% Calciumacetat, 1% Seife, 0,5% Tannin und 4% Alizarinroth S angesetzt ist, unter allmäligem Erhitzen aus. Zur Herstellung bordeauxrother Nuancen beizt man mit 3% Kaliumbichromat und 2,5% Weinstein und färbt im mit Essigsäure angesäuerten Bade wie oben aus.

Alizarin 2 S. Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarin.

Alizarin 3 S. Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarin. Gelber als dieses.

Alizarin SX, Alizarin SX extra, Alizarin GD, Alizarin RX, Alizarin 3 RF, Alizarin RF, Isopurpurin, Anthrapurpurin. Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarin. Gelber als dieses.

Alizarin 10, Alizarin F A, Alizarin R G, Alizarin G 1. Alizarin S D G, Alizarin X, Alizarin 5 R D, Flavopurpurin. Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarin. Gelber als dieses und auch gelber als Alizarin S X. Baumwolldruck.

Alizarinbordeaux B (By). Mit Thonerde gebeizte Baumwolle und Wolle wird bordeauxroth, mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle violettblau gefärbt. Sehr licht-, walk-, säure- und alkaliecht.

Alizaringranat R (M). Mit Thonerde gebeizte Baumwolle und Seide wird röthlichbordeaux, mit Chrom gebeizte Baumwolle und Seide bläulichbordeaux gefärbt.

Alizarinmarron (B). Mit Thonerde gebeizte Baumwolle und Wolle wird granatroth, mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle marron gefärbt. Ziemlich licht-, säure- und alkaliecht

Azarin R (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Azarin S.

Azarin S (M). Mit Thonerde und Zinn gebeizte Baumwolle wird roth gefärbt. Ziemlich lichtecht, gut waschecht.

Brillantchromroth (By). Dient unter Zusatz von Chromacetat im Baumwolldruck zur Darstellung türkischrother Töne.

Chromrubin (By). Dient unter Zusatz von Chromacetat im Baumwolldruck zur Darstellung purpur- bis rubinrother Töne.

Claytontuchroth (Clayt). Mit Chrom gebeizte Wolle wird blaustichig roth gefärbt. Gut licht- und walkecht.

Purpurin, Alizarin 6. Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarin. Färbt mit Thonerde gebeizte Baumwolle roth, mit Chrom gebeizte Baumwolle rothbraun.

Tuchroth B (By, M, Oe). Färbemethode und Eigenschaften wie Tuchroth G. Blauer als dieses.

Tuchroth G, Tuchroth G extra (Oe, By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird blaustichig roth gefärbt. Sehr licht- und walkecht, gut säure- und alkaliecht.

Tuchroth G, Azococcin 7 B (A, By). Färbemethode und Eigenschaften wie Tuchroth G.

Tuchroth 3 G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Tuchroth G. Gelber als dieses.

Unionechtbordeaux (Lev). Mit Chrom gebeizte Wolle wird bordeauxroth gefärbt.

Die orangen beizenfärbenden Farbstoffe.

Alizarinorange, Alizarinorange A, Alizarin O R, Alizarin O G, Alizarin N. Mit Thonerde gebeizte Baumwolle und Wolle wird orange, mit Chrom gebeizte rothbraun und mit Eisen gebeizte röthlich violett gefärbt. Sehr lichtecht. Baumwolldruck.

Tuchorange (By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird braunstichig orange gefärbt. Ziemlich licht- und walkecht.

Die gelben beizenfärbenden Farbstoffe.

Alizaringelb A (B). Mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird orangegelb gefärbt. Ziemlich licht- und waschecht. Ebenso wie die nachfolgenden Marken für Baumwolldruck geeignet.

Alizaringelb C (B). Mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird grünstichig gelb gefärbt.

Alizaringelb 2 G (M). Mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle wird grünstichig gelb gefärbt. Sehr licht-, walk-, säure- und alkaliecht.

Alizaringelb 3 G (By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird grünlichgelb gefärbt. Gut licht-, walk-, säure- und alkaliecht.

Alizaringelb R (By). Mit Chrom gebeizte Baumwolle wird röthlichgelb gefärbt. Baumwolldruck.

Alizaringelb R (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Alizaringelb 2 G. Röther als dieses.

Anthracengelb BN (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Anthracengelb C. Leichter löslich als dieses.

Anthracengelb C (C). Mit Chrom gebeizte Wolle wird olivgelb gefärbt. Sehr licht- und walkecht.

Anthracengelb GG (C). Färbemethode und Eigenschaften wie Anthracengelb C. Grüner als dieses.

Aurotin (Clayt). Mit Chrom gebeizte Wolle wird olivgelb gefärbt. Ziemlich licht- und walkecht. Kann auch im sauren Bade ohne Beize gefärbt werden.

Beizengelb G (B). Mit Chrom gebeizte Wolle wird citronengelb gefärbt. Gut licht- und walkecht.

Beizengelb R (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Beizengelb G. Röther als dieses. Wird auch im sauren Bade unter späterem Zusatz von Kaliumbichromat gefärbt.

Chromechtgelb G (A). Mit Chrom gebeizte Wolle wird gelb gefärbt. Gut licht- und walkecht.

Chromechtgelb GG (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Chromechtgelb G.

Chromechtgelb R (A). Färbemethode und Eigenschaften wie Chromechtgelb G.

Chromgelb (Griesh). Mit Chrom gebeizte Wolle wird gelb gefärbt. Gut licht-, walk-, säure- und alkaliecht.

Chromgelb R extra (By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird rothgelb gefärbt. Sehr gut walk-, ferner gut licht-, säure- und alkaliecht.

Diamantflavin G (By). Mit Chrom oder Thonerde gebeizte Wolle wird gelb gefärbt. Sehr walkecht, gut lichtecht. Baumwolldruck.

Diamantgelb G (By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird braunstichig gelb gefärbt. Sehr licht- und walkecht. Baumwolldruck.

Diamantgelb R (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Diamantgelb G. Röther als dieses. Baumwolldruck.

Flavazol (A). Mit Thonerde und Zinn oder mit Chrom gebeizte Wolle wird gelb gefärbt. Gut licht- und walkecht.

Galloflavin (B). Mit Chrom gebeizte Wolle und Baumwolle wird olivgelb gefärbt. Ziemlich licht- und walkecht.

Walkgelb (D). Mit Chrom gebeizte Wolle wird grünstichig gelb gefärbt. Sehr licht- und walkecht. Es kann auch im sauren Bade gefärbt und mit Fluorchrom fixirt werden.

Wollgelb (B), **Patentfustin G**, **Patentfustin O**. Mit Chrom gebeizte Wolle wird bräunlich gelb gefärbt. Gut licht- und walkecht.

Die grünen beizenfärbenden Farbstoffe.

Alizarincyaningrün G extra (By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird sehr klar und lebhaft grün gefärbt. Sehr lichtecht, gut walk-, säure- und alkaliecht. Kann auch im sauren Bade gefärbt und mit Fluorchrom oder Kaliumbichromat entwickelt werden.

Alizaringrün S (B). Mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle wird blaugrün gefärbt. Sehr licht-, säure- und alkaliecht. Baumwolldruck.

Alizaringrün S (M). Dient im Baumwolldruck unter Zusatz von Chrom- oder Nickelbeizen zur Darstellung lauchgrüner Töne.

Azogrün (By). Mit Chrom gebeizte Waare wird grün gefärbt. Ziemlich licht- und walkecht.

Cöruleïn, Alizaringrün, Anthracengrün (B, By, M). Mit Chrom gebeizte Seide, Wolle und Baumwolle wird hellolivgrün bis schwarzgrün gefärbt. Bei Anwendung von Thonerdebeizen erhält man graugrüne oder blaugrüne, mit Eisenbeizen olivgrüne oder schwarzolive Färbungen. Sehr licht-, walk-, säure- und alkaliecht. Baumwolldruck.

Cöruleïn B (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Cöruleïn. Blauer als dieses.

Cöruleïn S, Alizaringrün, Anthracengrün (B, By, M). Färbemethode und Eigenschaften wie Cöruleïn. Leichter löslich als dieses.

Chromgrün (By). Mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle wird klar grün gefärbt. Gut walkecht, ziemlich lichtecht.

Diamantgrün (By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird grün gefärbt. Sehr licht-, walk-, säure- und alkaliecht.

Dinitrosoresorcin, Solidgrün, Dunkelgrün, Chlorin, Echtgrün, Russischgrün, Elsassgrün. Färbt Baumwolle, die mit einer ziemlich konzentrirten Lösung von holzessigsaurem Eisen gebeizt, hierauf längere Zeit in der Oxydationskammer verhängt und durch eine 55° warme, mit Kreide versetzte Wasserglaslösung gezogen worden ist, im neutralen oder schwach essigsauren kochenden Bade dunkelgrün. Ziemlich licht- und walkecht.

Dioxin (L). Mit Eisen gebeizte Wolle wird gelblich grün gefärbt. Gut walk- und lichtecht. Auf Chrombeize werden braune Töne erhalten.

Gambin R (H). Mit Eisen gebeizte Baumwolle und Wolle wird grün gefärbt. Sehr licht- und waschecht. Auf Chrombeizen werden braune Töne erhalten.

Naphtolgrün (C). Wolle wird im sauren Bade und unter Zusatz von Eisenvitriol grün gefärbt. Ein Vorbeizen mit Eisen ist nicht erforderlich; der Farbstoff enthält als Eisensalz einer Nitrosoverbindung bereits die zur Lackbildung erforderliche Menge Beize. Sehr licht-, gut walkecht.

Säurealizaringrün G (M). Wolle wird im sauren Bade gefärbt und mit Fluorchrom oder Kaliumbichromat entwickelt. Gut walk-, säure- und alkaliecht, mässig lichtecht.

Die blauen beizenfärbenden Farbstoffe.

Alizarinblau, Alizarinblau R, Alizarinblau GW (B, By, M). Baumwolle wird mit alkalischer Chromlösung oder mit Türkischrothöl und

basischem Chromchlorid gebeizt und gefärbt. Die resultirenden, lebhaft indigoblauen Töne sind echt gegen Licht, Seife, Walke etc. Wolle beizt man mit Kaliumbichromat und färbt sie im Alizarinblaubade aus. Der Farbstoff wird nur bei längerem Kochen gründlich auf der Faser fixirt. Man kann auch, wie in der Küpenfärberei, das Alizarinblau mit Zinkstaub und Soda reduziren, in dieser Küpe (Alizarinblau-Zinkstaubküpe) färben und an der Luft oxydiren lassen. Immer wird ein lebhaftes und reines Indigblau auf Wolle erhalten, das ausserordentlich echt gegen Licht, Seife und Walke ist. Nimmt man statt Kaliumbichromat Aluminiumsulfat als Beize, so erhält man ein glänzendes Purpurblau; mit Zinnchlorür und Weinstein erhält man ein röthliches Purpurblau. Seide wird mit Aluminiumacetat oder Eisenacetat gebeizt, hierauf mit Alizarinblau unter Zusatz von Natriumbisulfit gefärbt und im kochenden Seifenbade geschönt.

Alizarinblau A (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarinblau.

Alizarinblau S (B, By). Mit Chrom gebeizte Wolle und Baumwolle wird blau gefärbt. Sehr licht-, säure-, alkali-, walk- und waschecht. Indigoersatzprodukt.

Alizarincyanin G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarincyanin R. Grüner als dieses.

Alizarincyanin 2 G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarincyanin R. Grüner als dieses.

Alizarincyanin NS (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarincyanin. Grünstichiges Blau.

Alizarincyanin R (By). Mit Thonerde gebeizte Baumwolle und Wolle wird rothviolett, mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle röthlichblau gefärbt. Sehr licht-, säure- und alkaliecht, auf Chrom auch waschecht.

Alizarincyanin RG (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarincyanin R.

Alizarincyanin 2 R (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarincyanin R. Röther als dieses.

Alizarincyanin 3 R (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarincyanin R. Röther als dieses.

Alizarindunkelblau S (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarinblau S.

Alizarindunkelblau S (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarinblau.

Alizarinindigoblau S (B). Färbt mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle indigoblau. Eigenschaften wie Alizarinblau S.

Anthracenblau (B). Färbt mit Thonerde gebeizte Baumwolle und Wolle blauroth bis violett, mit Chrom gebeizte Wolle blau. Sehr licht-, alkali- und walkecht.

Anthracenblau SWX (B). Wolle wird mit Ammoniumacetat und Oxalsäure unter späterem Zusatz von Fluorchrom einbadig gefärbt. Gut lichtecht.

Anthracenblau WG extra (B). Färbemethode und Eigenschaften wie Anthracenblau. Klares Blau.

Brillantalizarinblau G (By). Mit Chrom gebeizte Wolle, ferner auch Baumwolle und Seide wird grünstichig blau gefärbt. Sehr licht-, alkali- und säureecht, gut walkecht.

Brillantalizarinblau R (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Brillantalizarinblau G. Röther als dieses.

Brillantalizarinblau SD (By). Dient unter Zusatz von Chromacetat im Baumwolldruck zur Darstellung grünblauer Töne. Sehr lichtecht.

Brillantalizarincyanin G (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Alizarincyanin R. Klares grünstichiges Blau.

Chromazonblau (Gg). Mit Chrom gebeizte Wolle wird blau gefärbt. Gut walk- und säureecht.

Chromblau (By). Mit Chrom gebeizte Wolle und Baumwolle wird klar blau gefärbt. Gut walkecht, ziemlich lichtecht.

Cölestinblau B (By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird röthlichblau gefärbt. Ziemlich walk-, säure-, alkali- und lichtecht.

Delphinblau, **Crumpsallechtblau** (S, Lev). Mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle wird grünblau gefärbt. Sehr licht- und walkecht.

Gallaminblau (Gg, By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird violettblau gefärbt. Ziemlich lichtecht.

Gallanilidblau (Dur). Färbemethode und Eigenschaften wie Gallocyanin. Blauer als dieses.

Prune pure (S). Mit Tannin oder Thonerde gebeizte Baumwolle und mit Chrom gebeizte Wolle wird blau gefärbt. Sehr licht-, säure- und auch alkaliecht.

Säurealizarinblau BB (M). Wolle wird im sauren Bade gefärbt und mit Alaun zu einem rothstichigen Blau, mit Kaliumbichromat zu einem Grau entwickelt. Gut licht-, walk-, säure- und alkaliecht.

Säurealizarinblau GR (M). Wolle wird im sauren Bade gefärbt und mit Chrombeizen entwickelt. Gut licht-, walk-, säure- und alkaliecht.

Walkblau (K). Mit Chrom gebeizte Wolle wird blau gefärbt. Gut licht- und walkecht. Kann auch im sauren Bade gefärbt und mit Fluorchrom fixirt werden.

Die violetten beizenfärbenden Farbstoffe.

Chromviolett (By). Mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle wird klar violett gefärbt. Gut walkecht, mässig lichtecht.

Chromviolett (Gg). Dient zusammen mit Chrombeize im Zeugdruck zur Darstellung violetter Töne.

Gallanilviolett BS (Dur). Färbemethode und Eigenschaften wie Gallocyanin.

Galleïn, **Alizarinviolett**, **Anthracenviolett** (B, By, M). Erzeugt auf Baumwolle, Wolle und Seide schöne violette Töne, die je nach der angewandten Beize verschieden nuancirt sind. Chrom- und Eisenbeizen erzeugen ein bläuliches, Aluminiumbeizen ein röthliches, Zinnbeizen ein noch rötheres Violett. Ziemlich licht- und seifenecht. Auf Wolle gut walkecht.

Gallocyanin, **Solidviolett**, **Violet solide**. Färbt mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle in bläulichvioletten, dem Indigo ähnlichen Tönen, die sehr echt gegen Licht, Säuren und auch Alkalien sind.

Gallocyanin BS, **Solidviolett BS**. Färbemethode und Eigenschaften wie Gallocyanin. Leichter löslich als dieses.

Die braunen beizenfärbenden Farbstoffe.

Alizarinrothbraun R (By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird rothbraun gefärbt. Sehr walk- und lichtecht, ferner säure- und alkaliecht. Kann auch im sauren Bade gefärbt und mit Kaliumbichromat entwickelt werden. Seidendruck.

Anthracenbraun, Anthragallol findet hauptsächlich in der Wollfärberei Verwendung. Mit Thonerdebeizen erhält man ein helles Braun, mit Zinnchlorür ein Rothbraun und mit Kupfersulfat als Beize ein Kastanienbraun. Die Färbungen mit Anthracenbraun sind licht- und walkecht.

Azochromin (Gg). Mit Chrom gebeizte Wolle wird braun gefärbt. Sehr walk- und lichtecht.

Chrombraun, Gallusbraun (Gg). Dient unter Zusatz von Chromacetat im Baumwolldruck zur Darstellung brauner Töne. Gut licht- und seifenecht.

Chrombraun BO (M). Wolle wird unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt und mit Kaliumbichromat entwickelt. Gut licht-, alkali- und säureecht.

Chrombraun RO (M). Wolle wird im sauren Bade gefärbt und mit Kaliumbichromat entwickelt. Gut licht-, wasch-, alkali- und säureecht.

Chromogen 1 (M). Wird auf Wolle im sauren Bade gefärbt (farblos) und mit Kaliumbichromat zu braunen Tönen entwickelt. Gut walk-, licht-, säure- und alkaliecht.

Diamantbraun (By). Mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle wird braun gefärbt. Gut licht- und walkecht.

Essaïn. Mit Chrom gebeizte Wolle wird röthlichbraun gefärbt. Gut lichtecht, ferner walk-, säure- und alkaliecht.

Terra Cotta R (Gg). Mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle wird terracottabraun gefärbt.

Tuchbraun gelblich (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Tuchbraun röthlich. Es färbt gelblichbraun.

Tuchbraun röthlich (By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird rothstichig braun gefärbt. Ziemlich licht- und walkecht.

Die grauen und schwarzen beizenfärbenden Farbstoffe.

Alizarinblauschwarz B (By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird blauschwarz gefärbt. Sehr licht- und walkecht, gut alkali- und säureecht.

Alizarinblauschwarz W (B). Mit Chrom gebeizte Wolle wird blaustichig schwarz gefärbt. Gut licht-, walk-, säure- und alkaliecht.

Alizarincyaninschwarz G (By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird schwarz gefärbt. Sehr licht-, alkali-, säure- und waschecht.

Alizarinschwarz S (B). Mit Chrom gebeizte Baumwolle, Wolle und Seide wird rothstichig schwarz gefärbt. Sehr licht-, säure-, alkali-, wasch- und walkecht.

Chromotrop FB. Färbemethode und Eigenschaften wie Chromotrop S. Röther als dieses.

Chromotrop S (M). Wolle wird im sauren Bade tief roth gefärbt.

Diese Färbung geht bei der Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in ein Schwarz über. Gut licht-, wasch-, alkali- und säureecht.

Chromotrop SB (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Chromotrop S.

Chromotrop SR (M). Färbemethode und Eigenschaften wie Chromotrop S.

Diamantschwarz F (By). Mit Chrom gebeizte Wolle wird tief schwarz gefärbt. Sehr lichtecht, säure-, alkali- und walkecht. Wird meist im sauren Bade gefärbt und mit Kaliumbichromat entwickelt. Sehr wichtiger schwarzer Farbstoff, besonders für Stückfärberei.

Diamantschwarz GA (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Diamantschwarz F. Grüner als dieses.

Diamantschwarz NG (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Diamantschwarz F. Grüner als dieses.

Diamantschwarz NR (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Diamantschwarz F. Rothstichiges Schwarz.

Diamantschwarz VD (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Diamantschwarz F. Rothstichiges Schwarz.

Diamantschwarz FR (By). Färbemethode und Eigenschaften wie Diamantschwarz F. Rothstichiges Schwarz.

Die Baumwolle direktfärbenden Schwefelfarbstoffe.

Diese Klasse von Farbstoffen ist einstweilen noch wenig umfangreich und die Ansichten über den Werth dieser Produkte sind noch sehr getheilt.

Die Farbstoffe werden durch Erhitzen von Schwefel und Schwefelalkalien mit organischen Verbindungen wie Sägespähnen (Cachou de Laval) oder neuerdings Benzol- und Naphtalinderivaten (Echtschwarz, Katigenschwarzbraun, Verde italiano, Vidalschwarz) erhalten. Sie dienen, da sie einen Ueberschuss von Alkali enthalten, ausschliesslich zum Färben der B a u m w o l l e.

Das Färben der Baumwolle geschieht in der Weise, dass die Waare in eine kalte oder warme Auflösung des Farbstoffes in Wasser eingelegt und längere Zeit in diesem Bade umgezogen wird. Einige von ihnen (Cachou de Laval und Vidalschwarz) werden nach dem Auffärben mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure fixirt. Die Färbungen zeichnen sich meist durch eine verhältnissmässig grosse Echtheit aus. Ein grosser Uebelstand ist das Arbeiten mit den stark alkalischen Bädern, welche diese Farbstoffe zum Färben erfordern. Das Umziehen der Waare darf daher nicht mit blossen Händen geschehen. Meist schützt man die letzteren durch Ueberziehen von Gummihandschuhen.

Cachou de Laval. Cattu italiano (P o i r i e r, L e p e t i t & D o l l f u s s). Der Farbstoff wird in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und die Baumwolle in das mit 50% Glaubersalz oder Kochsalz versetzte Färbebad eingebracht. Dann wird innerhalb 2 Stunden auf 80° erwärmt, einige Zeit bei dieser Temperatur umgezogen und zum Schluss in einem zweiten Bade mit einer Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure

entwickelt. Die erhaltenen braunen bis grauen Färbungen sind sehr wasch-, alkali- und säureecht, sowie ziemlich lichtecht.

Echtschwarz B (B). Baumwolle wird in einer heissen concentrirten Sodalösung dieses Farbstoffes gefärbt. Die Färbungen sind sehr wasch- und säureecht und gut lichtecht.

Echtschwarz B S (B). Baumwolle wird in einer konzentrirten Auflösung dieses Farbstoffes (1 Thl.) unter Zusatz von Schwefelnatrium (1 Thl.) in der Kälte 2 bis 3 Stunden gefärbt. Die Färbungen sind sehr wasch- und säureecht und gut lichtecht.

Katigenschwarzbraun N (By). Baumwolle wird in einer konzentrirten kalten oder lauwarmen Auflösung dieses Farbstoffes direkt gefärbt. Die erhaltenen schwarzbraunen bis braunschwarzen Färbungen sind sehr licht-, wasch-, alkali- und säureecht.

Verde italiano (L & D). Gefärbt im 80° warmen Schwefelnatriumbade. Sehr waschecht, ziemlich lichtecht.

Vidalschwarz (P). Die im kalten, besser im heissen Bade erhaltenen grünen Färbungen werden mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entwickelt. Grünschichtiges Schwarz. Sehr licht-, wasch-, säure- und alkaliecht.

Die Küpenfarbstoffe.

Zu diesen zählen nur zwei bisher in der Praxis verwendete Farbstoffe: der Indigo und das Indophenol. Da der Indigo eingehender an anderem Orte besprochen worden ist, so erübrigt es nur noch, hier etwas näher auf das Indophenol einzugehen. Meist wird dieser Farbstoff gemeinschaftlich mit dem Indigo verwendet.

Indophenol, α-Naphtolblau (Dur) wird analog dem Indigo durch Reduktionsmittel in eine farblose Leukoverbindung, das Indophenolweiss, übergeführt. Werden Faserstoffe in einer solchen Indophenolküpe ausgefärbt und einer kräftigen Oxydation unterworfen, so erhält man ein Blau, das dem mit Indigoküpen erhaltenen ähnlich ist, jedoch durch Säuren leicht in Braun verwandelt wird. Eine Lösung von Indophenolweiss wird durch Erwärmen von 10 kg Indophenol, 60 l Wasser und 30 l einer 10 %igen Lösung von Zinnchlorür hergestellt.

B a u m w o l l e wird mit Türkischrothöl präparirt, bei 40° mit einer Lösung, die 5 bis 10 g Indophenolweiss pro Liter enthält, gefärbt, gewaschen und mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat bei 50° während kurzer Zeit behandelt.

W o l l e behandelt man direkt in einer Indophenollösung, spült und entwickelt die Blaufärbung in einem schwachen Bade von Kaliumbichromat.

Neuerdings hat man in einer Mischung von 3 Thln. Indigo und 1 Thl. Indophenol ein werthvolles Farbmaterial zur Herstellung der sog. **gemischten Indigo-Indophenolküpe** kennen gelernt. Eine Küpe, mit einem solchen Gemisch angesetzt, giebt an die eingetauchte Faser eine Verbindung von Indigweiss und Leukindophenol ab, die, wenn sie dem Luftsauerstoff ausgesetzt wird, sich auf der Faser sehr echt fixirt.

B a u m w o l l e wird in der Form von Garn auf der Zinkstaubküpe gefärbt, die folgendermassen hergestellt wird. 5 kg Indigo (M ö h l a u, Organische Farbstoffe S. 181) und $1\frac{1}{2}$ kg Indophenol werden in einer

wässerigen Lösung von 250 g Soda 12 Stunden stehen gelassen und in einer Mühle gemahlen. Den gebildeten Teig trägt man in ein Gefäss ein, in dem vorher 4 kg Aetzkalk zu Kalkmilch gelöscht und mit 4 kg Zinkstaub verrührt worden sind. Unter Zusatz einer beliebigen Menge Wasser wird aufgerührt, bis die Oberfläche der Flüssigkeit eine kupfrige Haut zeigt und gelbbraun gefärbt erscheint. Mit dieser Mutterküpe wird die Färbeküpe, die zu 3/4 mit Wasser gefüllt und mit etwas Kalkmilch und Zinkstaub beschickt ist, angesetzt. Nach dem Umrühren und Absitzenlassen werden die Garne eingelegt und nach einer bestimmten Zeit zur Oxydation an der Luft oder in einem warmen 0,5 bis 4 %igen Bad von Natriumbichromat herausgenommen.

Gewebe werden auf der Hyposulfitküpe gefärbt, zu deren Herstellung 10 kg Indigo mit 30 l Wasser und 2 l Sodalösung von 38° Bé. zermahlen, mit 3,3 kg Indophenol gemischt und das Ganze mit 48 kg Bisulfitlauge von 40° Bé. und 9 kg Zinkstaub, die mit 10 l Wasser angerührt sind, versetzt werden. Unter Umrühren werden dann noch 30 l Natronlauge von 38° Bé. hinzugefügt und mit Wasser passend verdünnt. Die Stücke werden nach dem Färben an der Luft und zur vollständigen Oxydation der Leukoverbindung in einem 0,2 %igen Kaliumbichromatbad liegen gelassen. Die Herstellung dieses Blaus ist billiger als die des in der reinen Indigoküpe erhaltenen.

Immerhin ist die Anwendung der gemischten Indigo-Indophenolküpe in der Praxis nur eine beschränkte.

Die auf der Faser erzeugten unlöslichen Farbstoffe.

Die Erzeugung der Azofarbstoffe direkt auf der Baumwollfaser hat in neuerer Zeit immer mehr an Umfang zugenommen. Es geschieht dies in der Weise, dass man die Baumwolle mit einem Amin oder Phenol, meist β-Naphtol, imprägnirt und nun durch Behandlung der so präparirten Waare mit der Lösung eines diazotirten Amins die Entstehung eines Azofarbstoffes auf und in der Faser veranlasst. Durch geeignete Auswahl von Diazoverbindungen und Aminen oder Naphtolen hat man es in der Hand, die mannigfaltigsten Nuancen zu erzeugen. Meist wird man durch Kuppelung auf der Faser solche Azofarbstoffe entstehen lassen, die sehr schwer oder ganz unlöslich, mithin waschecht sind, und als solche, in Substanz erzeugt, eben ihrer Unlöslichkeit wegen nicht zum direkten Färben dienen können.

Wie bereits bemerkt, ist das **β-Naphtol** als Farbstoffkomponente für die Farbstoffe dieser Klasse am meisten gebräuchlich. Das β-Naphtol wird mit der erforderlichen Menge Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt und in dieser Lösung, der häufig noch Türkischrothöl zugesetzt wird, wird die Baumwolle kurze Zeit in der Kälte umgezogen, dann herausgenommen, geschleudert und getrocknet. Man nennt diese Operation das Grundiren der Baumwolle. Das Entwickeln geschieht in der verdünnten durch Diazotirung mit der berechneten Menge Salzsäure und Natriumnitrit erhaltenen Lösungen von geeigneten Aminen. Kurz vor dem Entwickeln wird diese Diazolösung mit Natriumacetat zur Bindung der freien Salzsäure versetzt und die mit Naphtol grundirte Waare in das Entwickelungsbad eingebracht. Die Bildung des Azofarbstoffes findet

sofort statt. Die Waare wird dann herausgenommen, geseift und gespült.

Die mit β-Naphtol imprägnirte Baumwolle darf nicht zu lange unentwickelt liegen bleiben, da das Naphtol sich leicht, besonders unter dem Einfluss des Sonnenlichtes, bräunt. Durch Zusatz einer Lösung von Antimonoxyd in Alkali und Glycerin zur β-Naphtollösung oder Verwendung des **Naphtol LC** (By) wird das Braunwerden der grundirten Baumwolle verhütet (Lauber und Caberti). Der wichtigste auf der Faser erzeugte unlösliche Azofarbstoff ist das

Paranitranilinroth aus p-Nitranilin und β-Naphtol. Zur Darstellung der Lösung des diazotirten p-Nitranilins werden 5520 g p-Nitranilin mit 16 l kochend heissem Wasser und 11 l reiner Salzsäure von 22° Bé. gelöst, dann 40 l kaltes Wasser und 40 kg Eis zugegeben und nach dem Erkalten auf 0° durch schnelle Zugabe von 2888 g Natriumnitrit, gelöst in 20 l kaltem Wasser, unter Umrühren diazotirt. Nach 15 Minuten langem Stehen wird die klare Lösung mit kaltem Wasser auf 160 l verdünnt. Zum Gebrauch werden je 20 l dieser Stammlösung mit 60 l kaltem Wasser verdünnt und mit 2500 g Natriumacetat, gelöst in 20 l kaltem Wasser, versetzt. Das beim Eintauchen der mit β-Naphtol grundirten Baumwolle in diese Lösung sich sofort entwickelnde Paranitranilinroth ist verhältnissmässig sehr lichtecht, ferner sehr wasch-, alkali-, säure- und chlorecht. Die Nuance ist gelber als die des Türkischroths. Für blaustichigeres Roth wird ein Zusatz von 2,7 Naphtolsulfosäure zum β-Naphtol oder die Verwendung von **β-Naphtol R** (M) oder „**Nuancirsalz**" (C) an Stelle des β-Naphtols empfohlen.

An Stelle der selbst bereiteten Diazolösung können auch Lösungen der im Handel befindlichen sogen. beständigen Diazoverbindungen des p-Nitranilins, welche aus mehr oder weniger reinem festem Diazobenzolchlorid bestehen, verwendet werden, wie **Azophorroth N** (M) **Nitrazol C** (C) etc. Das für den gleichen Zweck empfohlene **Nitrosamin** (B) stellt die Isodiazoverbindung des p-Nitranilins dar; sie muss durch Zusatz von Säuren zuvor wieder in die Diazoverbindung umgewandelt werden.

Sehr gute Dienste leistet das **Benzonitrol** (By) zu Darstellung der Diazolösung des β-Nitranilins. Es wird direkt mit der für das Entwickelungsbad erforderlichen Menge Wasser angerührt und die Lösung gleichfalls mit wenig Salzsäure angesäuert.

Die Licht- und Luftechtheit des Paranitranilinroths kann durch nachträgliche Behandlung mit einer heissen Lösung von 1 g Kupfervitriol im Liter Wasser ganz bedeutend erhöht werden. Dabei verwandelt sich jedoch das ursprüngliche lebhafte Roth in ein röthliches **Braun**. Zu dem gleichen Resultat kommt man, wenn man entweder schon dem Grundirungsbade oder auch dem Entwickelungsbade Kupfersalz zusetzt.

H. Koechlin erhöht die Lichtechtheit des Paranitranilinrothes (ohne jedoch die Nuance des Rothes zu verändern) durch Behandlung der Färbungen mit verdünnter Salpetersäure.

Metanitranilinroth aus Metanitranilin und β-Naphtol. Das wie Paranitranilinroth hergestellte gelbe Orange ist gut licht- und waschecht.

Nitrophenetidinroth aus o-Nitro-p-phenetidin und β-Naphtol. Die aus diazotirtem o-Nitro-p-phenetidin und β-Naphtol in analoger Weise erhaltenen Färbungen sind blaustichig-roth und zeichnen sich ebenfalls durch grosse Echtheit aus.

Nitrotoluidinroth aus Nitrotoluidinen und β-Naphtol. Die rothstichigen Orangenuancen sind gut licht- und waschecht.

Bordeaux aus α-Naphtylamien und β-Naphtol. Das aus diazotirtem α-Naphtylamin auf β-Naphtol grundirter Waare erhaltene Bordeaux ist nächst dem Paranitranilinroth der wichtigste auf der Faser erzeugte unlösliche Azofarbstoff. Sehr licht-, wasch-, alkali- und säureecht. Durch Zusatz von Benzidin zum α-Naphtylamin werden Marronnuancen erhalten.

Azotürkischroth aus β-Naphtylamin und β-Naphtol. Das aus diazotirtem β-Naphtylamin auf mit β-Naphtol grundirter Baumwolle erhaltene, dem Türkischroth ähnliche, sehr lebhafte Roth ist gut licht, wasch-, säure- und alkaliecht.

Puce aus Benzidin und β-Naphtol. Findet mitunter im Druck Verwendung. Gut seifenecht, wenig lichtecht.

Puce aus Tolidin und β-Naphtol. Findet mitunter im Druck Verwendung. Gut seifenecht, wenig lichtecht.

Dianisidinnaphtolblau aus Dianisidin und β-Naphtol. Auch dieser aus diazotirtem Dianisidin unter Zusatz von Kupfersalzen auf β-Napthol grundirter Waare erzeugte Azofarbstoff ist von Wichtigkeit, zumal für Kattundruck. Lebhaftes Blau. Sehr licht- und waschecht, schweissunecht.

Eine sogen. beständige Diazoverbindung des Dianisidins findet sich im Handel unter dem Namen **Azophorblau** (M).

Dianisidinblau aus Dianisidin und β-Oxynaphtoësäure. Das aus diazotirtem Dianisidin auf der mit β-Oxynaphtoësäure vom Schmp. 216° (nicht mit β-Naphtol) grundirten Baumwolle erhaltene rothstichige Blau ist weniger lichtecht als Dianisidinnaphtolblau, jedoch schweissechter. Durch Kupfer kann die Lichtechtheit erhöht werden.

Echtazogranat aus Amidoazotoluol und β-Naphtol. Diazotirtes Amidoazotoluol erzeugt auf mit β-Naphtol grundirter Baumwolle satte Granattöne von der Nuance des mit Thonerde-Eisenbeize erhältlichen Alizaringranats. Sehr licht- und waschecht.

Azoschwarz aus einem Gemische von Benzidin mit Dianisidin und β-Naphtol. Das auf mit β-Naphtol grundirter Baumwolle mittelst eines Gemisches zweier solcher diazotirten Basen, wie Benzidin und Dianisidin, welche sich als fertige mit Naphtol gekuppelte Azofarbstoffe zu Schwarz ergänzen, erhaltene Schwarz findet mitunter im Zeugdruck Verwendung. Gut licht- und seifenecht. Das Gemisch der beiden diazotirten Basen findet sich im Handel als **Azoschwarzbase** (M).

Die Erzeugung des Anilinschwarz auf der Faser.

Anilinschwarz gelangt nur selten als fertiger Farbstoff in den Handel. (Albumindruck). Meist wird es auf der Faser selbst durch Oxydation von Anilinsalzen erzeugt. Die Entdeckung der Entstehung des Anilinschwarzes durch Oxydation des Anilins fällt in das Jahr 1863 (J. Lightfoot).

Es entstehen bei dieser Oxydation Salze des Nigranilins, deren Konstitution bisher unbekannt geblieben ist.

Das Anilinschwarz ist echt gegen Licht, Luft, Säuren, Alkalien, Seifen etc., es hat bisher nur auf

Baumwolle Anwendung gefunden. Je nachdem die Oxydation des Anilinsalzes (meistentheils salzsaures Anilin) mit Kaliumbichromat oder Chromsäure in der Wärme oder Kälte bewerkstelligt wird, unterscheidet man eine warme Methode und eine kalte Methode.

Nach der warmen Methode werden z. B. 100 kg Baumwolle in einer Lösung von 10 kg Anilin in 40 kg Salzsäure von 21° Bé. (an deren Stelle auch ein Gemisch von 24 kg Salzsäure und 4 bis 6 kg Schwefelsäure von 66° Bé. treten kann) und 1600 l Wasser, dem als Oxydationsmittel 10 bis 14 kg Kaliumbichromat hinzugesetzt sind, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur während einer Stunde behandelt, und wenn die Faser angefangen hat, sich zu färben, allmälig auf 50 bis 60° in dem Färbebade erwärmt. Wird zu schnell erwärmt und ist ein Ueberschuss von Säure vorhanden, so bildet sich mehr Anilinschwarz, als die Baumwolle in dem gleichen Zeitraum binden kann, und das als schwarzes Pulver auf der Faser nur oberflächlich haftende, nicht von ihr gebundene Anilinschwarz russt leicht ab. Nach dem Färben wird die Baumwolle gewaschen, in einer Seifenlösung von 5 bis 10 g im Liter Wasser mit oder ohne Zusatz von Natriumkarbonat abgekocht und getrocknet. (Einbadanilinschwarz.)

Nach der kalten Methode werden 100 kg Baumwolle in einer Lösung von 16 bis 20 kg Salzsäure von 21° Bé., 20 kg Schwefelsäure von 66° Bé., 8 bis 10 kg Anilin, 14 bis 20 kg Kaliumbichromat, 10 kg Ferrosulfat und bedeutend weniger Wasser als bei der warmen Methode, bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Es ist vortheilhaft, das Färbebad vorerst nur mit der Hälfte der vereinigten Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Anilin und Ferrosulfat zu beschicken und darin die Baumwolle unter allmäliger Zugabe der Hälfte der Kaliumbichromatlösung 1 bis 1½ Stunden zu behandeln. Während dieser Zeit wird die Baumwolle grün, blau und endlich schwarz. Hierauf nimmt man sie aus dem Bade, setzt diesem die andere Hälfte der Lösung der Anilinsalze etc. hinzu und färbt weitere 1 bis 1½ Stunden unter allmäligem Zusatz des Restes der Kaliumbichromatlösung.

Das Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure wird angewendet, um ein tiefes Schwarz zu erzeugen; Salzsäure allein liefert ein bläuliches, Schwefelsäure ein röthliches Schwarz. Ferrosulfat erhöht die Dauerhaftigkeit der Färbung.

Da diese Methode die Reaktion ohne Unterstützung durch Wärme lediglich in der Kälte vor sich gehen lässt, muss man mit konzentrirten Lösungen arbeiten; anderenfalls würde die Färbung unvollständig bleiben oder bis zur Beendigung einen zu grossen Zeitraum in Anspruch nehmen. Es kann hier, um die Garnsträhne auch in möglichst wenig Flüssigkeit umziehen zu können, eine besondere Farbkufe verwendet werden. Diese ist ungefähr 2 m lang und der Länge nach in zwei schmale Abtheilungen getheilt, die einen runden Boden haben, wodurch die Färbeflüssigkeit auf einen kleinen Raum eingeengt wird. Ueber jeder Abtheilung befindet sich eine viereckige Spule, auf die bis 5 kg Strähne aufgehängt werden können. Der auf dem Rande aufsitzende doppelarmige Halter dient dazu, die Spulen aufzunehmen, wenn das Garn aus der Flüssigkeit entfernt werden soll. Durch Drehung der Spulen wird das Garn mit der Flüssigkeit imprägnirt, ohne dass die Hände des Färbers mit der Flüssigkeit in Berührung kommen (Einbadanilinschwarz).

Nach dem Färben wird die Baumwolle gewaschen, mit 5 g Seife und etwas Soda im Liter Wasser abgekocht und getrocknet. Um zu verhüten, dass schwarze Waare wieder grün wird, oxydirt man sie nach dem Waschen noch einmal mit einer 75° warmen verdünnten Lösung von Ferrosulfat, Kaliumbichromat und Schwefelsäure ¾ Stunden. Hierauf wird sie gewaschen, mit Seife abgekocht und getrocknet.

Nach einer anderen Methode durchtränkt man die Baumwolle zunächst mit einer konzentrirten Lösung von 5 bis 20 % salzsaurem Anilin, 2 bis 10 % chlorsaurem Kali und sehr wenig Vanadiumchlorid (höchstens 1/300 des salzsauren Anilins), welches als Sauerstoffüberträger wirkt, ringt aus und setzt sie in einem auf 30° erwärmten Lufthängeapparat oder dem weiter unten beschriebenen Dämpfapparat einer Einwirkung

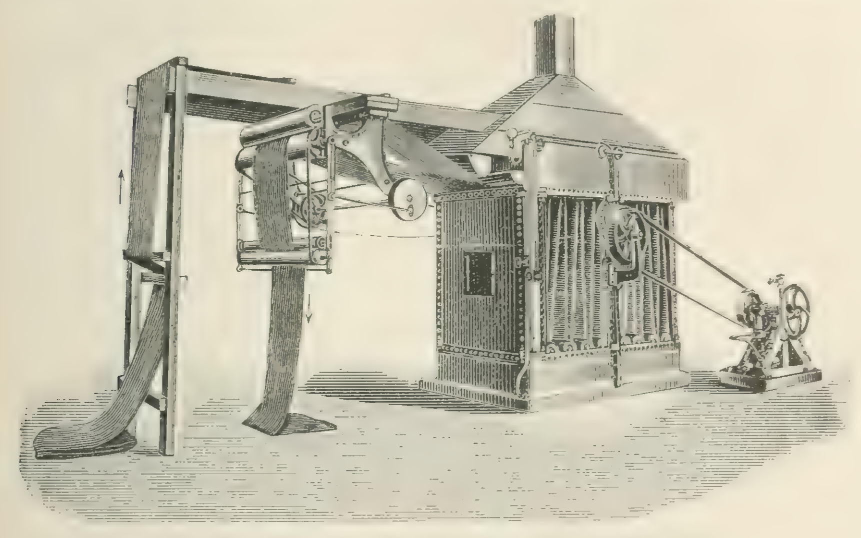


Fig. 24. Schnelldämpf- und Oxydirapparat. (Mather-Platt.)

der mit Wasserdampf gesättigten Luft aus. Nach der Oxydation wird es geseift und getrocknet. (Oxydationsschwarz.)

Baumwollzeug wird mit Schwefelkupfer (Sauerstoffüberträger) durch zweimalige Passage auf der Paddingmaschine grundirt. Um das Schwefelkupfer herzustellen, löst man 15 kg Kupfervitriol in 50 l heissem Wasser und 10 kg Schwefelkalium in 50 l Wasser und giebt von diesen Lösungen je 1 l vor der Passage in den Trog der Paddingmaschine. Oder man schlägt auch wohl das Schwefelkupfer direkt auf der Faser nieder, indem man das Gewebe zuerst durch eine Lösung von Kupfervitriol und hierauf durch eine Lösung von Schwefelkalium zieht. Die grundirte Baumwolle passirt nun die Anilinschwarzlösung, die folgendermassen hergestellt wird: 10 kg Anilinöl werden mit 10 kg Salzsäure von 18° Bé. portionsweise versetzt. Hierzu fügt man in der Kälte 20 kg Anilinsalz in 4 Eimern kochenden Wassers gelöst, 15 kg chlorsaures Kali in 50 l Wasser gelöst, 8 kg Chlorammonium in 30 l Wasser gelöst, 2,5 kg Weizenstärke in 10 l Wasser gelöst und so viel Wasser, bis die ganze Mischung 12° Bé. zeigt. Diese Beizflüssigkeit kann gut ver-

schlossen aufbewahrt werden. Vor ihrer Verwendung in der Paddingmaschine wird sie auf 9° Bé. verdünnt und nach jeder Passage mit der 12° Bé. starken Beize wieder auf 9° Bé. ergänzt werden. (Hauptsächlich in der Druckerei findet das Schwefelkupfer zur Erzeugung von Anilinschwarz Verwendung.)

Nach der Imprägnation folgt die Oxydation in einer Kammer (Fig. 24), durch die die Stoffe in gespanntem Zustande senkrecht auf- und absteigend hindurchgeführt werden. Die Kammer wird durch Dampfröhren auf 45 bis 50° erwärmt, und die Dämpfe und Gase werden abgesaugt. In den vorderen Theil des Apparates strömt 25° warme Luft ein; im hinteren Theile befinden sich Wasserbehälter, die den für die Entwickelung des Anilinschwarz nöthigen Dampf liefern.

Um zu verhüten, dass bei unvollständiger Oxydation die Waare nach einiger Zeit grün wird, führt man sie in einem Jigger durch eine 50° warme Lösung von 4 % Kaliumbichromat und 1/2 % vom Gewicht des Gewebes Schwefelsäure. Nach dieser Operation wird die Baumwolle gewaschen, mit Seife und Soda abgekocht und getrocknet. Das Schwarz ist sehr echt gegen Licht, Säuren und Alkalien. (Oxydationsschwarz.)

Setzt man der Anilinschwarzlösung gelbes Blutlaugensalz zu, so bildet sich durch Umsetzung ferrocyanwasserstoffsaures Anilin und Chlorkalium. Die Salzsäure ist hier mithin an Kalium gebunden und kann daher die Baumwollfaser nicht in dem Maasse schwächen wie bei dem gewöhnlichen Oxydationsschwarzverfahren. Die Schwarzbildung findet ferner etwas langsamer statt. (Prudhomme's Schwarz.)

Die auf der Faser erzeugten anorganischen Farben.

Von den auf der Faser erzeugten unlöslichen anorganischen Farben sind von Wichtigkeit:

1. **Manganbister.** Die Baumwolle wird mit einer Mischung von Manganchlorür und wenig Manganacetat durchtränkt, hierauf durch heisse Natronlauge von 15° Bé. gezogen und mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat das entstandene Manganhydroxyd zu Mangansuperoxyd oxydirt.

2. **Berlinerblau.** Die Baumwolle wird mit zinnsaurem Natron präparirt und durch Schwefelsäure gezogen, hierauf abwechselnd mit der Lösung eines Eisensalzes und von Blutlaugensalz behandelt. Gut licht- und säureecht.

3. **Eisenchamois.** Die Baumwolle wird mit einer Lösung von salpetersaurem Eisen oder essigsaurem Eisen durchtränkt, getrocknet, 20 Stunden in der warmen Hänge oxydirt und mit einem heissen Bade von Kreide und Wasserglas zur Fällung des Hydroxyds behandelt. Gut licht- und waschecht, wenig säureecht.

4. **Chromgelb.** Die Baumwolle wird mit einer Bleisalzlösung durchtränkt, getrocknet, mit Ammoniak behandelt, gewaschen und mit einer 50° warmen Lösung von Kaliumbichromat entwickelt. Anstatt auf der Faser Bleihydroxyd niederzuschlagen, kann auch durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Magnesiumsulfat und einer Lösung von basisch essigsaurem Blei Bleisulfat fixirt werden. Nach einem anderen Verfahren

wird die Baumwolle zuerst mit einer Kalklösung imprägnirt und zur Niederschlagung von Bleihydroxyd durch eine Lösung von basisch essigsaurem Blei und hierauf nochmals durch das Kalkbad gezogen. Die Entwickelung des gelben, normalen chromsauren Bleis erfolgt in beiden Fällen gleichfalls mit Kaliumbichromat. Sehr licht, wasch- und säureecht, wenig alkaliecht

5. **Chromorange.** Die mit Chromgelb gefärbte Baumwolle wird durch Behandlung mit heisser 0,1 %iger Kalklösung in basisches, chromsaures Blei übergeführt und damit Orange gefärbt. Sehr licht-, wasch- und alkaliecht, wenig säureecht.

Abkürzungen der die einzelnen Farbstoffe herstellenden Farbenfabriken.

Bei der Besprechung der einzelnen Farbstoffe in den vorstehenden Kapiteln bedeutet:

(A) = Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.
(B) = Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
(Bind) = Basler chemische Fabrik Bindschedler, Basel.
(Brooke) = Brooke, Simpson & Spiller, London.
(By) = Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.
(C) = L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. (Französische Filiale: Manufacture lyonnaise de matières colorantes, Lyon.)
(Clayt) = Clayton Aniline Co., Clayton bei Manchester.
(C & R) = Claus & Rée, Manchester.
(D) = Dahl & Co., Barmen.
(Dur) = L. Durand, Huguenin & Co., Basel.
(Ges) = Gesellschaft für chemische Industrie, Basel.
(Gg) = J. R. Geigy & Co., Basel.
(Griesh) = Farbwerk Griesheim a. M., Noetzel, Istel & Co., Griesheim a. M.
(H) = Red Holliday & Sons, Huddersfield.
(K) = Kalle & Co., Biebrich a. Rh.
(L) = Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M.
(Lev) = Levinstein & Co., Manchester.
(L & D) = Lepetit, Dollfus & Gansser, Susa (Italien).
(M) = Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Französische Filiale: Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, Paris.)
(Mon) = Société chimique des usines du Rhône, anciennement Gilliard, P. Monnet & Cartier, St. Fons bei Lyon.
(Oe) = K. Oehler, Offenbach a. M.
(P) = Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (A. Poirrier & G. Dalsace, Paris).
(S) = Chemische Fabrik vorm. Sandoz & Co., Basel.
(Sch) = Schöllkopf Aniline and Chemical Company, Buffalo (Amerika).

Buntrock.

Die Färberei.

Die Färbung der Faserstoffe mit Farbstoffen vollzieht sich unter bisher noch nicht genau erforschten Bedingungen, die sowohl von der Struktur der Farbstoffe, als auch von der Struktur der Fasern abhängen. Bei der grossen Verschiedenheit der Gespinnstfasern in physikalischer und chemischer Beziehung — theils sind sie schlauchförmig, theils mehr oder weniger massiv, Seide und Wolle verhalten sich wie Amidosäuren, haben also zugleich basischen und sauren Charakter, die meisten Pflanzenfasern verhalten sich wie hochmolekulare, alkoholartige Substanzen, deren chemisches Wesen durch die alkoholischen Hydroxylgruppen beeinflusst wird — und der Verschiedenheit in dem chemischen Bau der Farbstoffe, sind auch die Resultate, die in der Färberei bei der Veredelung der Textilstoffe durch farbige Körper erzielt werden, überaus mannigfaltig und abwechslungsreich.

Wenn man durch Beobachtungen auch die Resultate kennt, die bei der Behandlung irgend eines Textilstoffes mit Farbstoffen erhalten werden, so sind doch die Vorgänge selbst, die sich während des Färbeprozesses abspielen und den Farbstoff auf der Faser befestigen, bisher noch nicht genügend einwandsfrei erklärt worden. Es existiren mehrere Theorien, von denen die wichtigsten im Nachfolgenden angeführt werden sollen.

Theorie des Färbens.

Es stehen sich zwei Ansichten gegenüber, die mechanische und die chemische Theorie. Erstere nimmt an, dass die Moleküle der färbenden Substanzen das Färbebad verlassen, durch Endosmose in die Poren der Fasern eindringen und sich zwischen die Moleküle der Faser einlagern (Adhäsion). Sie wird heutzutage nur noch von Wenigen vertreten.

Die chemische Theorie wird durch E. Knecht (Hummel-Knecht, Faserstoffe, 104) vertreten; er fand, dass die Fixirung der Farbstoffe auf der thierischen Faser nicht auf einer einfachen mechanischen Absorption, sondern auf einer quantitativen chemischen Umsetzung beruht. Kocht man eine Lösung von salzsaurem Rosanilin oder einem anderen basischen Farbstoffe (vorausgesetzt, dass derselbe als Chlorhydrat existirt) so lange mit Wolle oder Seide aus, bis die Lösung entfärbt ist, so findet man nur die Base von der Faser fixirt; sämmtliche Salzsäure aber, die vorher an die Farbbase gebunden war, ist in der Lösung zurückgeblieben, und zwar an Ammoniak gebunden, das bei der theilweisen Zersetzung der animalischen Faser während des Färbeprozesses entstand. Selbst in einer Lösung der farblosen Rosanilinbase färbt sich Wolle auch ohne Gegenwart von Salzsäure intensiv fuchsinroth. Es können also die animalischen Fasern dank ihrer sauren Eigenschaften die Salze der Farbbasen zersetzen und mit ihnen chemisch gefärbte Verbindungen bilden. Nun verlangt man von einer chemischen Verbindung, die die Faser mit den Farbstoffen nach dieser chemischen Theorie eingegangen ist, dass die Bestandtheile einer solchen Verbindung dem Gewichte nach in einem ganz bestimmten Verhältnisse zu einander stehen. Man könnte aber vermuthen, wenn man sich der bekannten Thatsache erinnert, dass auf Wolle oder Seide mit verschiedenen Mengen eines Farbstoffes dementsprechend recht verschiedene Färbungen erzielt werden, die

Verbindungen der Faser und Farbstoffe fänden nicht nach bestimmten Verhältnissen statt. Diesem Einwurfe begegnet Knecht durch Versuche, bei denen er die Wolle mit grossen Ueberschüssen von Farbstoffen behandelt; es ergab sich hierbei, dass sowohl die basischen als auch die sauren Farbstoffe im Verhältniss ihrer Molekulargewichte oder ganzer Multipla derselben aufgenommen werden. Verschiedene Alkalisalze von Amidoazosulfosäuren haben eine andere Färbung als die freien Säuren. Legt man nach Nietzki animalische Faser in die Lösung einer solchen freien Säure, so färbt sich die Faser nicht mit der Farbe der freien Säure, sondern mit der des Salzes an. Sauren Farbstoffen gegenüber verhält sich Wolle und Seide basisch, basischen Farbstoffen gegenüber sauer.

Allein auch diese Theorie lässt viele Erscheinungen ohne genügende Erklärung. Die Thatsache, dass mit salzsaurem Rosanilin gefärbte Seide, in der man doch nach der vorhergehenden Theorie eine chemische Verbindung von Seide und Fuchsin erwarten sollte, fast augenblicklich ihren ganzen Farbstoffgehalt verliert, wenn man sie in absoluten Alkohol taucht, und dass sie beim Verdünnen dieses Alkohols mit Wasser den Farbstoff wieder aufnimmt, veranlasste neben anderen Erwägungen Otto N. Witt zur Aufstellung seiner

Lösungstheorie (Färberzeitung 1890/91, Heft 1; oder Witt, Gespinnstfasern, S. 370; Chem. Centralblatt 1890, S. 1040). Nach dieser Theorie sind die Vorgänge beim Färben als Lösungserscheinungen aufzufassen, wobei man den landläufigen Begriff „Lösung" dahin erweitert, dass auch ein fester Körper von einem anderen festen Körper, ähnlich wie der färbende Bestandtheil in Edelsteinen und Gläsern gelöst werden kann. Die Witt'sche Theorie beruht nun auf der Verschiedenheit der Löslichkeit der Farbstoffe einerseits in der Substanz der Faser, andererseits in dem ursprünglichen Lösungsmittel des Farbstoffes, z. B. Wasser. In den Fällen, wo die Faser gefärbt wird, ist die Faser das bessere Lösungsmittel für den Farbstoff. Bringt man daher eine Faser in eine Flüssigkeit (meistens Wasser), die einen Farbstoff gelöst enthält, so wird ein Kampf des einen Lösungsmittels (der Faser) mit dem anderen (dem Wasser) um die gelöste Substanz (den Farbstoff) stattfinden, dessen Resultat davon abhängt, ob das Lösungsvermögen der Faser oder das des Wassers für den Farbstoff grösser ist. Diese Erscheinung wird treffend durch jene erklärt, die auftritt, wenn wässerige Lösungen gewisser Substanzen mit Aether ausgeschüttelt werden; ist das Lösungsvermögen des Aethers für die Substanz grösser, so verlässt sie das Wasser und geht in den Aether; ist das des Wassers grösser, so bleibt sie im Wasser. Bei den Färbungen der Seide mit Fuchsin wird das in Fibroin weit leichter lösliche Fuchsin dem Wasser entzogen; fügt man aber zu dem Färbebade Alkohol, der die Löslichkeit des Fuchsins in Wasser erhöht, so wird von der Seide kein weiteres Fuchsin aufgenommen, unter Umständen wandert sogar, wenn das Lösungsvermögen des Bades grösser ist, das von der Faser bereits aufgenommene Fuchsin wieder in das Bad zurück.

Die gefärbte Faser hat nicht die Farbe des festen, sondern des gelösten Farbstoffes; mit Fuchsin gefärbte Fasern sind roth und nicht metallglänzend grün. Erschöpft die Faser das Farbbad nicht, so ist mit Witt anzunehmen, dass Faser und Flüssigkeit des Bades gleiches Lösungsvermögen besitzen. Während das Fibroin der Seide und das Keratin der Wolle, dieses in geringerem Maasse, die meisten Farbstoffe leichter löst als Wasser, hat die Cellulose der Baumwolle nur für wenige Farbstoffe, die sogen. substantiven Farbstoffe, ein Lösungsvermögen, das grösser ist als das des Wassers. Adjektive Färbungen, bei denen eine Beize das Bindemittel bildet, werden dadurch erklärt, dass man zuerst eine Lösung der Beize durch die Faser annimmt; diese Beize schlägt dann ihrerseits den in die Faser hineinwandernden Farbstoff nieder und hält ihn fest.

Es lässt sich wohl sagen, dass der Färbeprozess bisher noch keineswegs einwandsfrei erklärt worden ist. Jedenfalls scheint er für jede einzelne Faser, sei es nun thierische oder pflanzliche Faser, nicht der gleiche zu sein. Und es kann wohl angenommen werden, dass der Färbeprozess überhaupt kein einheitlicher Vorgang ist.

Baumwollfärberei.

Die Baumwolle wird als Garn oder Gewebe gefärbt, mitunter auch in ungesponnenem Zustande, wenn sie zur Herstellung der Vigogne (einer Mischung von umgesponnener Wolle und Baumwolle) etc. dienen soll.

Ein Bleichen der Baumwolle vor dem Färben ist nur dann erforderlich, wenn die Faser mit hellen Farben gefärbt werden soll; wird die Erzeugung mittlerer und dunkler Nuancen beabsichtigt, so unterlässt man diese Operation und kocht nur mit Wasser, dem Soda oder Aetznatron und Seife zugesetzt wurde, aus, um die durch die Spinnerei resp. Weberei in das Material gerathenen Oele, Fette und Schlichten zu entfernen.

Das Fasermaterial muss vollständig vom Wasser durchnässt sein, bevor es in die Beiz- oder Färbebäder gebracht wird; lufthaltiges Material wird ungleichmässig gefärbt. Es muss ferner in den Bädern fortwährend umgezogen werden, damit der Gehalt an Beize oder Farbstoff überall gleich bleibt und alle Theile der Waare mit der Flüssigkeit in Berührung kommen.

Die Verwandtschaft der Baumwollfaser zu den meisten Farbstoffen ist gering; eine Reihe von Farbstoffen, die Wolle und Seide direkt färben, können nur mit Hülfe der Beizen auf Baumwolle befestigt werden (Adjektives Baumwollfärben). Fast immer geht daher dem Färben ein Beizen in gesondertem Bade voraus (Vorbeizen).

Diese beiden Operationen, das Beizen und Färben, finden bei der Baumwolle nur ausnahmsweise in einem Bade statt (Mitbeizen).

Noch seltener folgt auf das direkte Färben der Baumwolle das Beizen (Nachbeizen).

Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, Farbstoffe herzustellen, die Baumwolle direkt ohne Zuhülfenahme von Beizen färben (Substantives Baumwollfärben). Diese substantiven Baumwollfarbstoffe sind Azoverbindungen, die sich vom Benzidin und dessen Homologen, Stilben und ähnlichen Paradiaminen, geschwefelten Basen u. s. w. ableiten.

Die verschiedenen Verfahren der Baumwollfärberei lassen sich also eintheilen in:

Adjektives Baumwollfärben. Vorbeizen. Die Baumwolle wird, bevor man sie in das Färbebad bringt, in einem gesonderten Bade vorgebeizt. Meistens tritt aber zwischen das eigentliche Beizen und das Färben noch eine wichtige Operation, das Fixiren der Beize. Ein vorzügliches Beizmittel für basische Theerfarbstoffe sind gerbsäurehaltige Materialien, hauptsächlich Tannin und Sumach; man beizt in hölzernen Kufen, fixirt im folgenden Bade mit Brechweinstein (oder Antimonsalz, Zinnchlorid und dgl.) und färbt mit dem basischen Farbstoff aus, wobei sich ein gerbsaurer Antimonfarblack bildet. Eiserne Kufen sind beim Beizen mit Gerbsäure zu vermeiden, in ihnen färben die Beizen sich dunkel. Für Alizarinfarben in der Türkischrothfärberei beizt man die Baumwollfaser mit Thonerdebeizen; Fixirungsmittel für letztere sind Kreide, arsensaures, phosphorsaures Natron, Wasserglas, Kuhkoth u. s. w. Auch zum Färben mit Blauholz, Gelbholz, Rothholz, Krapp, Wau, Quercitron, Catechu und den schwachsauren Farbstoffen wie Eosin, Erythrosin verwendet man Thonerdebeizen. Weiter in der Türkischrothfärberei spielen auch Chrom- und Eisenbeizen als Vorbeize eine Rolle.

Das Mitbeizen der Baumwolle, also ein Beizen und Färben in einem Bade (Einbadmethode) findet nur in seltenen Fällen, wie beim Schwarzfärben im Blauholzbad, bei gleichzeitiger Zugabe von schwefelsaurem Kupfer statt.

Das Nachbeizen der Baumwolle, also ein direktes Färben mit

darauffolgendem Beizen, wie in der Wollfärberei, ist der unzureichenden Affinität der Baumwolle Farbstoffen gegenüber wenig gebräuchlich. Die Methode findet eigentlich nur dann Anwendung, wenn das Nachbeizen den Zweck hat, die Farbe abzutönen oder abzudunkeln.

Substantives Baumwollfärben. Zu diesem einfachsten Verfahren werden die substantiven Farbstoffe in Wasser gelöst, Marseiller Seife und eventuell Kochsalz oder phosphorsaures Natron hinzugegeben, mit der genetzten Waare bei 40⁰ eingegangen und unter Kochen ausgefärbt.

Um der Baumwolle die Eigenschaften der thierischen Faser zu verleihen, hat man sie mit Leim oder Gelatine imprägnirt (Animalisiren der Baumwolle). Sie wird mit einer Seifenlösung behandelt, der in heissem Wasser und Spiritus gelöste Gelatine zugesetzt worden ist.

Lose Baumwolle. Die Färberei der Baumwolle im unversponnenen Zustande war früher verhältnissmässig schwierig und selten, sie fand meistens nur dann statt, wenn Baumwolle mit gefärbter Wolle versponnen wurde und zur Herstellung gemischter Gewebe dienen sollte; man nahm dann die Färbung in Bottichen vor, wie sie zum Färben loser Wolle gebräuchlich sind.

Man erkannte aber sehr bald, dass sich aus im losen Zustande gefärbter Baumwolle ein Garn herstellen lässt, das an Qualität dem im Strang gefärbten Garn bedeutend überlegen ist. Die Schwierigkeit beim Färben der losen Baumwolle beruht darauf, dass die der trockenen Baumwolle anhaftende und in den Poren derselben befindliche Luft den Zutritt der Farbflüssigkeit hindert. Das Streben der Maschinenkonstrukteure war daher darauf gerichtet, Apparate mit Vakuumkesseln zu konstruiren, mit Hülfe deren die dem Färben hinderliche Luft aus der Faser entfernt werden konnte.

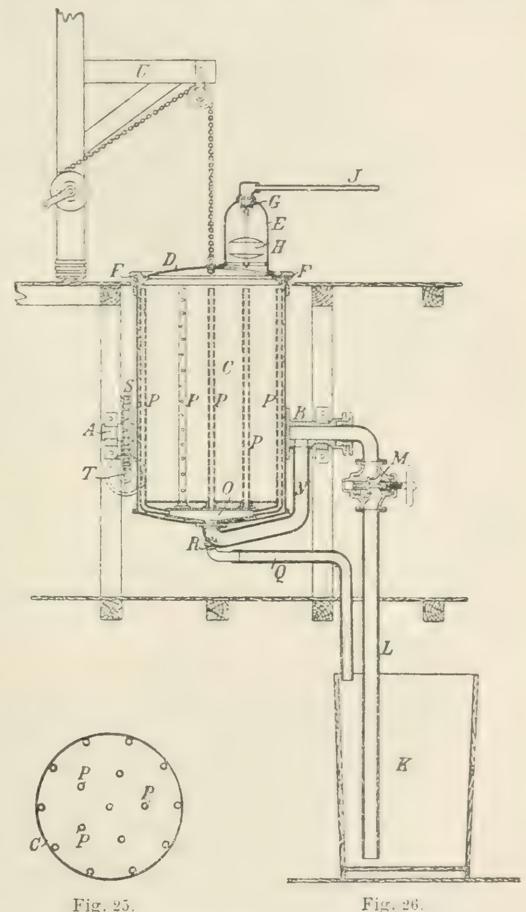


Fig. 25. Fig. 26.
Vakuumfärbemaschine für lose Baumwolle.

Einen solchen Vakuumapparat, der in mehreren Färbereien Eingang gefunden hat, stellt Fig. 25 und Fig. 26 dar (Lehne's Färber-

Ztg. 1892 93. 177). (System Jagenburg.) Den wesentlichsten Theil des Apparates bildet der cylinderförmige Vakuumkessel *C* aus Kupfer oder Eisen; er ruht auf den beiden Zapfen *A* und *B* und ist durch den Deckel *D* und den in einer Nuth liegenden Gummiring *F* verschliessbar. Der Zapfen *B* ist hohl und dient zum Einlassen der Farbflüssigkeit aus dem Gefäss *K*, wenn der Kessel *C* durch eine Luftpumpe evakuirt wird. Beim Oeffnen des Ventils *M* strömt die Farbflüssigkeit in Folge des Vakuums im Kessel aus dem Gefäss *K* durch die Röhre *L*, den theilweis hohlen Zapfen *B* und das Rohr *N* in die am Boden des Kessels befindliche hohle Platte *O*, auf der mehrere durchlöcherte, zur besseren Vertheilung der Farbflüssigkeit bestimmte Rohre *P* befestigt sind. Einige Zoll vom Boden entfernt befindet sich eine durchbohrte Platte, auf die das zu färbende Material (50 bis 250 kg Baumwolle) gelegt wird. Oberhalb der Rohre *P* wird die Waare durch eine gleiche Platte bedeckt. Auf dem Deckel *D* befindet sich ein Dom *E*, der mit dem zur Luftpumpe führenden Rohr *J* verbunden ist. In dem Dom ist ein mit Schwimmer *H* versehenes Ventil *G* angebracht, das den Uebertritt der Farbflüssigkeit in die Luftpumpe verhindert. Nach dem Färben fliesst die Flüssigkeit durch das Rohr *G* mit dem Ventil *R* wieder in das Gefäss *K* zurück und kann von neuem benutzt werden. Gewöhnlich stehen 5 oder 6 solcher Gefässe mit verschiedenen Beiz- oder Farbflüssigkeiten neben einander, die durch einfaches Umstellen des Rohres *L* mit dem Imprägnirungsapparat in Verbindung gebracht werden können. Mit Hülfe des auf der Achse *A* sitzenden Schneckenrades *S* und des Handrades *T* kippt man den Kessel um und lässt die Baumwolle, nach Abnahme des Deckels *D*, herausfallen. Die Kessel bestehen aus Kupfer oder Eisen; die kupfernen dienen zum Beizen mit Tannin und Antimon, für die kupferne Gefässe am besten geeignet sind, die eisernen dienen dagegen hauptsächlich zur Herstellung von schwarzen, grauen und braunen Farben, die am meisten verlangt werden.

Die zum Spülen und Trocknen der losen Baumwolle dienenden Maschinen sind denjenigen ähnlich, welche zu gleichem Zwecke für die lose Wolle gebraucht werden.

Baumwollgarn. Die Baumwolle kommt in Garnform entweder zu Strähnen gehaspelt oder als Kette vor. Im letzteren Falle sind alle Fäden, die die Breite des aus ihnen zu webenden Stoffes bilden, parallel zu einem Bande vereinigt und zu einem dicken Knäuel oder auf eine Walze aufgewickelt. (Auf kleinere Spulen aufgewickelt nennt man das Garn Cops.)

Beim Färben werden die Baumwollsträhne über Stöcke gehängt, die auf den gegenüberliegenden Rändern einer Färbewanne aufliegen. Von Zeit zu Zeit wird die Lage des Garns verändert, es wird mit der Hand umgezogen. Durch das Umherziehen in der Flüssigkeit erreicht man, dass der Gehalt der letzteren an Beize oder Farbstoff überall stets gleich bleibt. Gleichzeitig trägt man durch Umhängen der Strähne Sorge, dass auch die aus dem Bade herausragenden Theile des Garns von der Flüssigkeit benetzt werden.

In grösseren Färbereien wird diese Manipulation durch Maschinen ausgeführt, die in genauester Weise den Handbetrieb nachahmen, naturgemäss aber viel regelmässiger arbeiten.

Färbemaschinen. Bei der Strangfärbemaschine von Uhlmann (Lehne's Färber-Ztg. 4. 217) (Fig. 27 und Fig. 28) werden die Garne auf einen vertikalen Rahmen über Rollen gehängt, die in Umdrehung versetzt werden können. Bei Beginn der Färbeoperation wird der ganze

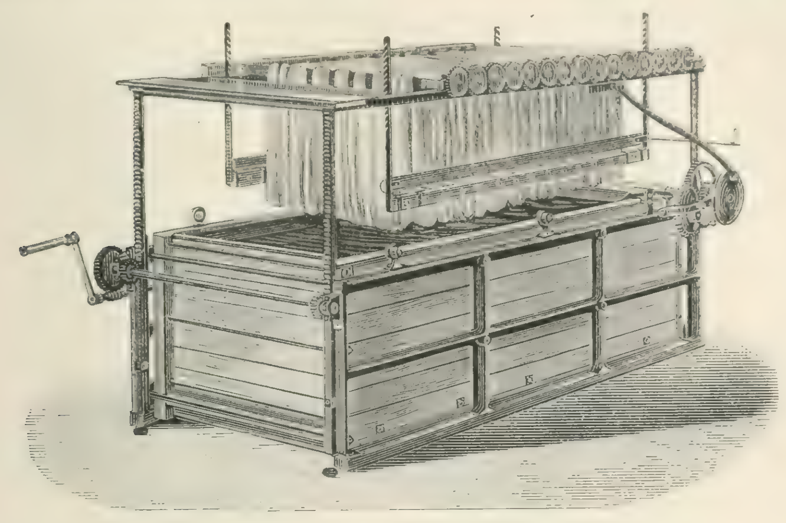


Fig. 27. Strangfärbemaschine.

Rahmen mit den Garnen auf einmal in die Farbflüssigkeit herabgelassen und das Umziehen der Garnsträhne erfolgt nun in der Weise, dass bei Bewegung des Rahmens auf dem Bottich eins der unter sich ver-

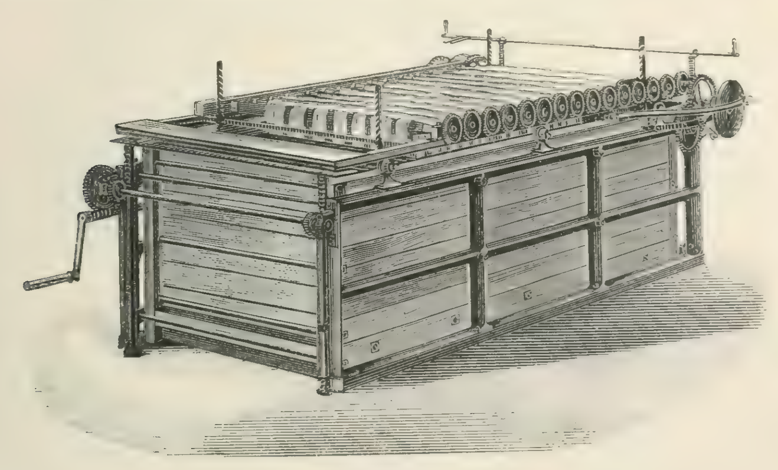


Fig. 28. Strangfärbemaschine.

bundenen Getriebe, in denen die Garnträger sitzen, mit einem rotirenden Zahnrad abwechselnd in und ausser Eingriff gebracht wird und dadurch vom Rade unter Vermittelung der Getriebe die Farbstöcke zeitweise in Umdrehung versetzt werden, wobei der Rahmen, sobald das

Rad mit dem Getriebe in Eingriff gekommen ist, selbstthätig festgelegt und rechtzeitig wieder frei gegeben wird.

Zum Färben der Baumwolle als Kettengarn werden Maschinen verwendet, die der in Fig. 29 abgebildeten ähnlich sind. In einem Färbekasten werden die zu einem ungedrehten Seile vereinigten Fäden über hölzerne Walzen gezogen, die sich unten am Boden und oben auf dem Rande des Färbekastens befinden. Das Garn tritt an einer Seite des Kastens ein, geht nach unten, läuft unter der ersten unteren Walze hin nach oben, wendet sich dort, nachdem es sich über die erste obere Walze geschoben hat, wieder nach unten und so fort. Es wird also gezwungen, wiederholt den Kasten von oben nach unten und umgekehrt zu durchstreichen. Schliesslich tritt es aus der Flüssigkeit heraus, passirt ein Paar Quetschwalzen, die es von der Flüssigkeit möglichst befreien, wird von neuem in einen zweiten, ebenso konstruirten Kasten geführt, der aber mit reinem Wasser angefüllt ist. Hier wird das Garn auf- und niedergehend gewaschen, endlich, wenn es auch diesen Kasten durchlaufen hat, durch Quetschwalzen ausgedrückt und getrocknet. Diese Maschinen gestatten ein kontinuirliches Arbeiten.

Sollen mehrere Operationen, wie Beizen, Färben, Waschen etc., hinter einander ausgeführt werden, so wendet man dem entsprechend mehrere Kasten an, von denen jeder eine verschiedene Flüssigkeit enthält. Die Quetschwalzenpaare verhindern das Mitführen der Flüssigkeit von einem Kasten in den anderen.

Copsfärberei. Lose Baumwolle verwirrt sich, wenn sie mit der Farbflüssigkeit andauernd gekocht wird, derart, dass sie beim späteren Verspinnen einen nicht unbedeutenden Abfall liefert. Ausserdem wird

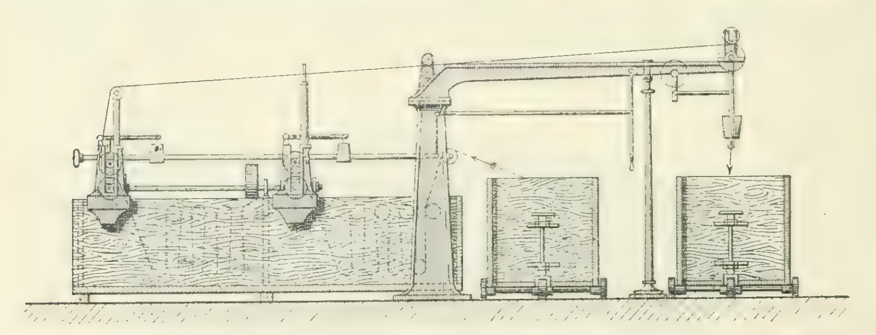


Fig. 29. Färbemaschine für Baumwollketten.

sie hart und erschwert das Verspinnen. Man hat aus diesen Gründen versucht, die obengenannten Fasern im bereits versponnenen und auf Spulen aufgewickelten Zustande, „in Cops“ zu färben. Der Cops gelangt, so wie er aus der Spinnerei kommt, in die Flotte und wird nach vollzogenem Färben in der Weberei in die Schützen eingelegt.

Man hat also nicht nöthig, die Cops zum Färben abzuspulen, eine Operation, bei der häufig Verluste eintreten.

Es sind für die Copsfärberei eine Reihe von Apparaten konstruirt, von denen einige hier Platz finden mögen.

Die S. 178 beschriebene Obermaier'sche Maschine kann zum Färben der Cops dienen, wenn man die letzteren in den Raum zwischen

den beiden Cylindern einlegt, die leeren Räume zwischen den einzelnen Cops mit weichem losen Material ausfüllt und die Farbflüssigkeit durch eine Rotationspumpe durch den Apparat hindurchdrückt.

Die Copsfärbemaschine von Mason und Whitehead (Färber-Zeitung 5. 28), Fig. 30, besteht aus dem die Farbflüssigkeit enthaltenden Behälter v, über dem sich das Gerüst w mit dem Cylinder c erhebt. Der Cylinder c steht einerseits mit der Pumpe f, andererseits mit dem Vakuumcylinder h in Verbindung. Durch die Stopfbüchse b^2, im Boden des Cylinders c, geht das senkrechte verschiebbare Rohr a^3, dessen unteres Ende mit der die Cops tragenden Platte a und dem zugehörigen

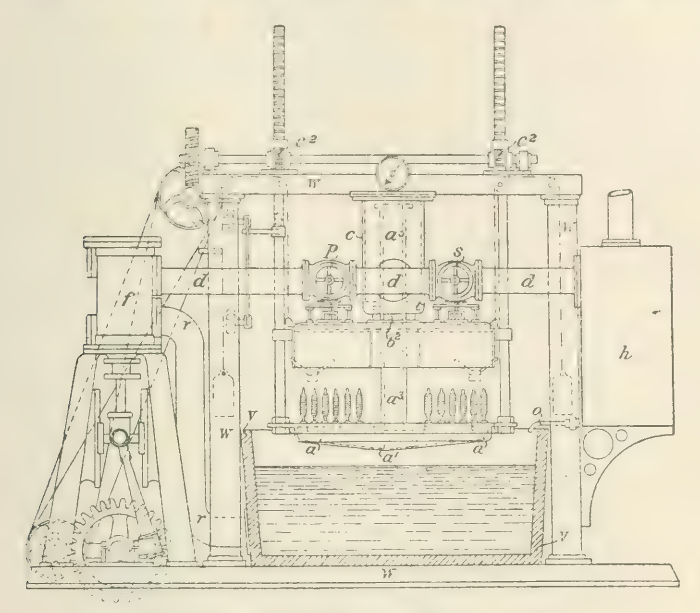


Fig. 30. Copsfärbemaschine von Mason und Whitehead.

Flüssigkeitssammler a^1 fest verbunden ist. Die Platte selbst ist mit Löchern für die Aufnahme der auf perforirten Spindeln sitzenden Cops versehen. Mit Hülfe der Zahnstangen c^2 lässt sich die Copsplatte beliebig heben und senken. Steht sie in der Farbflüssigkeit, so wird der zur Pumpe f führende Hahn p geöffnet und die Flüssigkeit wird nunmehr durch die Cops gezogen, gelangt in den Sammler a^1, steigt von hier in das Rohr a^3 und setzt ihren Weg durch den Cylinder c und das Leitungsrohr d zur Pumpe f fort, um von hier aus in den Flüssigkeitsbehälter zurück zu laufen. Ist die Färbung beendigt, so hebt man die Copsplatte aus der Flüssigkeit in die Höhe, schliesst Hahn p und öffnet Hahn s, um die Verbindung mit dem Vakuumcylinder h herzustellen, wodurch die überschüssige Flüssigkeit aus dem Garn herausgezogen wird.

Die Maschine von Crippin und Young (Färber-Zeitung 5. 42), auch Hahlo'sche Maschine genannt, Fig. 31, besteht aus dem Behälter a, in dem die Farbflüssigkeit sich befindet, der runden Kammer h für die Cops und zwei Saugkammern f und b. Die Copskammer h sitzt auf dem Rande des Farbbottichs a und kann oben durch einen Deckel

verschlossen werden. Die Cops stecken auf gelochten Spindeln oder Hülsen, die in den Ausbohrungen der horizontalen Copsplatte sitzen. Diese selbst kann leicht aus der Kammer herausgenommen werden, wenn man sie mit Cops zu besetzen oder solche von ihr abzunehmen hat.

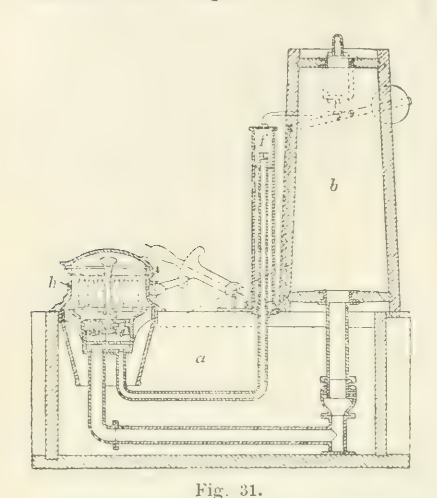
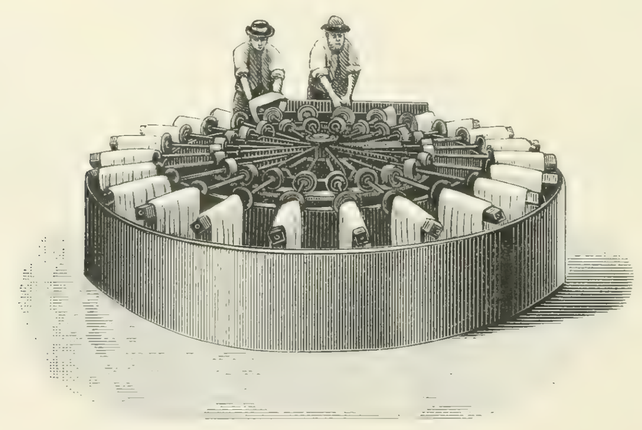


Fig. 31.
Copsfärbemaschine von Crippin und Young.

Die beiden Saugkammern *b* und *f* stehen mit der Copskammer *h* durch Rohre in Verbindung. Erzeugt man mit Hülfe eines Injektors in der grossen Saugkammer *b* einen luftleeren Raum, so steigt die Farbflüssigkeit aus dem Behälter *a* in die Copskammer, durchströmt die Cops und nimmt ihren Weg in die Saugkammer *b*. Stellt man den Injektor ab, so wird die Cirkulation der Flüssigkeit unterbrochen und die Flüssigkeit fliesst von selbst in den Farbbottich zurück. Ebenso lässt sich in der kleineren Saugkammer ein luftleerer Raum herstellen, um aus den Cops alle überschüssige Flüssigkeit herauszuziehen, die wiederum in den Trog abläuft. Der vom Injektor abgehende Dampf wird in den Farbbottich *a* geleitet, um die Flüssigkeit nach Bedarf zu erwärmen. Erforderlichenfalls kann die Farbflüssigkeit von innen und aussen die Cops durchströmen.

Waschmaschinen. Das Waschen der Garne erfolgt entweder mit der Hand durch Hin- und Herziehen in fliessendem Wasser, oder


Fig. 32. Garnwaschmaschine.

mit Maschinen. Die Garnwaschmaschinen haben den Zweck, die umständliche und kostspielige Handwäscherei, die besonders im Winter für die Arbeiter lästig wird, zu ersetzen.

Die von C. G. Hauboldt jr. in Chemnitz konstruirte Rundwasch-

maschine (Fig. 32) ahmt die Bewegungen der Hand beim Spülen nach. Sie besteht aus einem runden Kasten, in dessen Mittelpunkte sich eine senkrechte Welle befindet. An dieser ist oben ein in horizontaler Richtung drehbares Rad befestigt, in das in fächerartiger Stellung 12 bis 24, am vorderen Ende vierkantige Spulen eingesteckt sind. Dadurch, dass jede Spule mit einer Laufrolle auf einem schwach-konischen Radkranz aufliegt, erhält sie bei der Umdrehung des ganzen Spulensystems eine

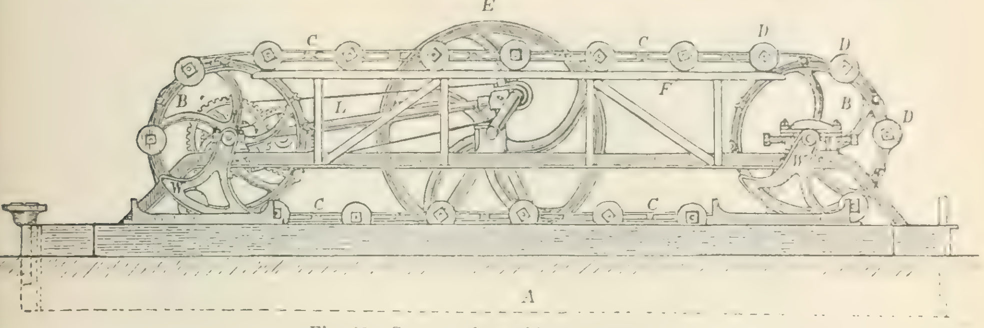


Fig. 33. Garnwaschmaschine von Wever.

Drehung um ihre eigene Achse. Die aufgehängten Strähne werden hiebei durch das Wasser geschleift, wobei fortwährend verchiedene Partien der Garnsträhne mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Um das Hin- und Herziehen bei der Handwäscherei nachzuahmen, wird das Spulensystem immer zwei Schritte vorwärts und dann wieder einen Schritt

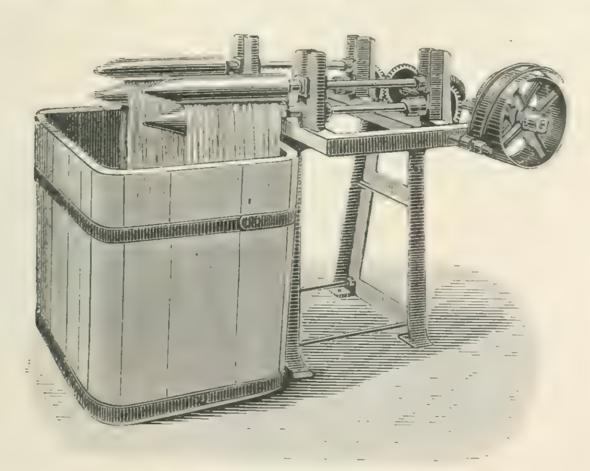


Fig. 34. Garnspülmaschine von Hauboldt jr.

zurück gedreht. Bei der Rückwärtsbewegung ist der Laufkranz mit dem Spulenrade gekuppelt, wodurch eine Drehung der Spulen um ihre Achse vermieden wird.

Der ringförmige Kasten hat auf einer Stelle eine Erweiterung, in deren Mitte sich zwei hölzerne Trennungswände befinden; auf der linken resp. rechten Seite erfolgt durch zwei Arbeiter das Auflegen und Abnehmen der Garne. An der Abnahmestelle fliesst am Boden des Kastens

durch ein Rohr frisches Wasser zu, während das gebrauchte Wasser bei der Aufhängestelle abfliesst. Das Garn muss also eine dem Wasser entgegengesetzte Bewegung machen; je reiner das Garn wird, desto reineres Wasser strömt ihm entgegen: hiedurch wird ein vollkommenes Waschen erzielt.

Eine weitere Garnwaschmaschine (Fig. 33) hat A. Wever in Barmen gebaut. Ueber einem Waschbottich *A* befinden sich zwei Scheiben *B*, um

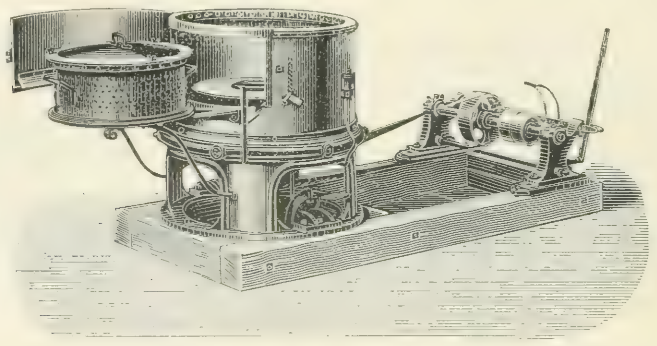


Fig. 35. Centrifuge zum Entnässen feuchter Waaren.

die ein endloser Riemen *C* geschlungen ist. Auf dem Riemen sind 24 bis 40 drehbare Spulen *D*, die die Garnsträhne aufnehmen, doppelseitig befestigt. Durch das Treibrad *E*, den Riemen und die Zahnräder

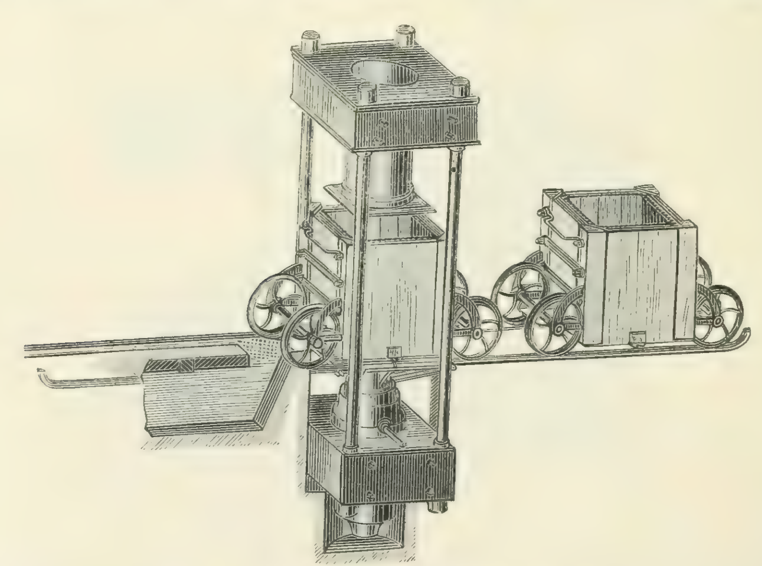


Fig. 36. Hydraulische Garntrockenpresse von Wever.

werden die Scheiben mit dem endlosen Riemen und den Spulen gedreht, gleichzeitig wird aber auch das ganze System durch die Leitstange *L* über dem Bottich auf den Wiegen *W* vorwärts und rückwärts bewegt. Die inneren Rollen der Spulen ruhen auf Leitschienen *F*,

damit das endlose Band dort, wo es nicht gerade auf den Scheiben sitzt, unterstützt wird. Gleichzeitig erhalten aber auch die Spulen durch das Laufen auf den Schienen eine rotirende Bewegung. Die Strähne werden der einströmenden, frischen Waschflüssigkeit entgegen bewegt. Durch die gleichzeitige Vorwärtsbewegung und Drehung der Spulen und durch die plötzliche Hin- und Herbewegung des ganzen Systems über dem Wasser wird auch hier ein vollständiges Waschen erzielt.

Fig. 34 stellt eine von C. G. Hauboldt jr. konstruirte Garnspülmaschine dar. Ueber einem Bottich befinden sich 2 Paar, an den Enden kegelförmig zugespitzte Quetschwalzen; die unteren Walzen werden durch Zahnräder gedreht, während die oberen in Schlitzlagern laufend auf jenen lasten und mitgedreht werden. Die Garnsträhne werden auf diese Weise gespült und gleichzeitig ausgequetscht.

Fig. 37. Garntrockenmaschine.

Das Garn wird nach dem Waschen durch Ausringen am Wringpfahl oder mit Centrifugen und hydraulischen Pressen von Wasser möglichst befreit (entnässt).

Eine Centrifuge von Gebr. Heine in Viersen zeigt Fig. 35. Der Schleuderkessel kann bei dieser Maschine seitlich herausgezogen und durch einen frischgefüllten ersetzt werden.

Eine hydraulische Garntrockenpresse von A. Wever in Barmen ist in Fig. 36 abgebildet. Es ist ohne Weiteres verständlich, dass, wenn der mit Garn beladene Wagen auf den Presstisch gefahren ist und sich nach Inbetriebsetzung der Pumpe mit diesem hebt, der mit Kupferblech überzogene Stempel das Garn zusammenpresst und das darin enthaltene Wasser herausdrückt.

Das auf die ein oder andere Weise von überschüssigem Wasser möglichst befreite Garn wird nun getrocknet.

Das Trocknen des Garns geschieht entweder auf natürlichem Wege in atmosphärischer Luft oder künstlich, unabhängig von der Witterung, in geheizten und ventilirten Trockenräumen, aufgehängt auf Stangen oder auf Trockenmaschinen.

Trockenmaschinen. Eine derartige Maschine besteht aus einer geschlossenen und geheizten Kammer, an die sich an zwei gegen-

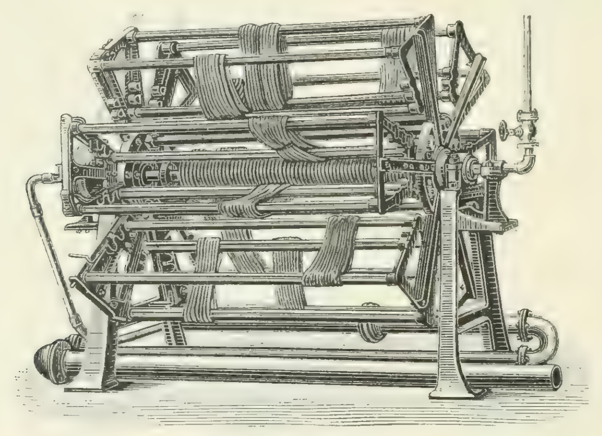


Fig. 38. Garntrockenmaschine.

überliegenden Seiten unten zum Auflegen resp. Abnehmen der Garnsträhne Oeffnungen befinden. Im Inneren der geheizten Kammer bewegen sich endlose Ketten, die über Rollen geführt, wiederholt auf- und absteigen, und an den beiden Oeffnungen zum Vorschein kommen (Fig. 37).

In den Ketten befinden sich Vertiefungen, in die hölzerne Stangen eingelegt werden können; nur auf die letzteren werden die zu trocknenden Strähne aufgehängt. Die endlosen Ketten treten auf der einen Seite, nachdem ihre Stangen mit Garn beladen worden sind, in die Kammer ein, durchlaufen wiederholt auf- und absteigend das Innere und treten auf der anderen Seite wieder aus. Hier werden die nunmehr getrockneten Garne fortgenommen und die Kette geht zur Eingangsöffnung zurück, um dort von neuem beschickt zu werden. Das Innere des Gehäuses wird geheizt und ein Exhaustor entfernt die feuchte Luft aus dem Inneren der Kammer.

Eine einfachere Garntrockenmaschine wird von Hauboldt jr. in Chemnitz gebaut (Fig. 38).

Die beliebig langen Garnstränge werden an Stangen in die rotirenden Aussenlager der Trockenmaschine, wie aus der Figur ersichtlich, eingehängt. Durch Anwendung des Heizkörpers (der Abdampf der Dampfmaschine) im Mittel der Achsrichtung der Maschine werden

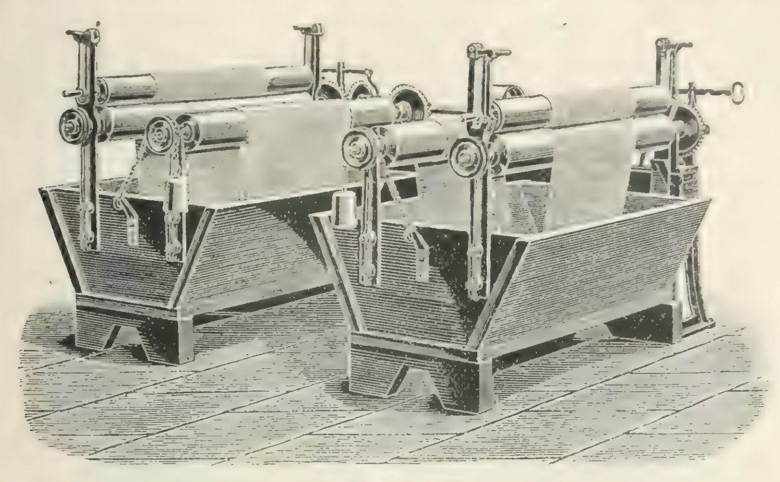


Fig. 39. Jigger.

die Garne, während sie sich um den Heizkörper bewegen, von der ausstrahlenden Wärme gleichmässig durchdrungen. Hiedurch und unter-

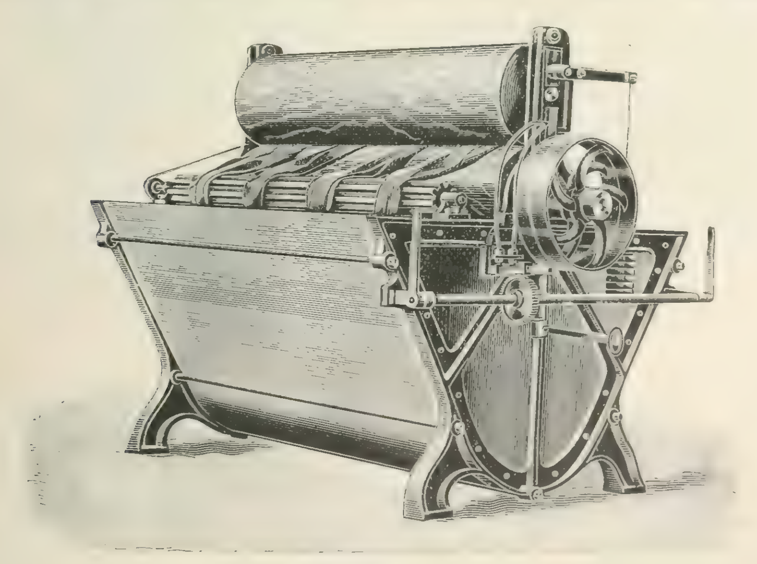


Fig. 40. Stückwaschmaschine.

stützt durch die Rotation, die einen natürlichen Luftzug bewirkt, wird ein schnelles und gleichmässiges Trocknen der Garne erzielt.

Baumwollzeug. Die zum Färben, Waschen etc. der Zeuge dienenden Maschinen sind von den oben für Garn beschriebenen verschieden.

Färbemaschinen. In der einfachsten Form werden die zu einem endlosen Bande an den Enden zusammengenähten Gewebe über einen hölzernen Haspel gehängt, der sich über dem mit der Farbflotte gefüllten Kasten befindet. Durch Drehen des Haspels sorgt man dafür, dass immer neue Theile des Gewebes mit der Färbflotte in Berührung kommen. Vgl. die Färbemaschinen für wollene Zeuge.

Zum Färben der baumwollenen und halbwollenen Gewebe dient der sogen. Jigger (Fig. 39). Diese Maschine besteht aus einem Holzkasten, der auf seinem Rande zwei Holzwalzen trägt. Ausserdem befinden sich

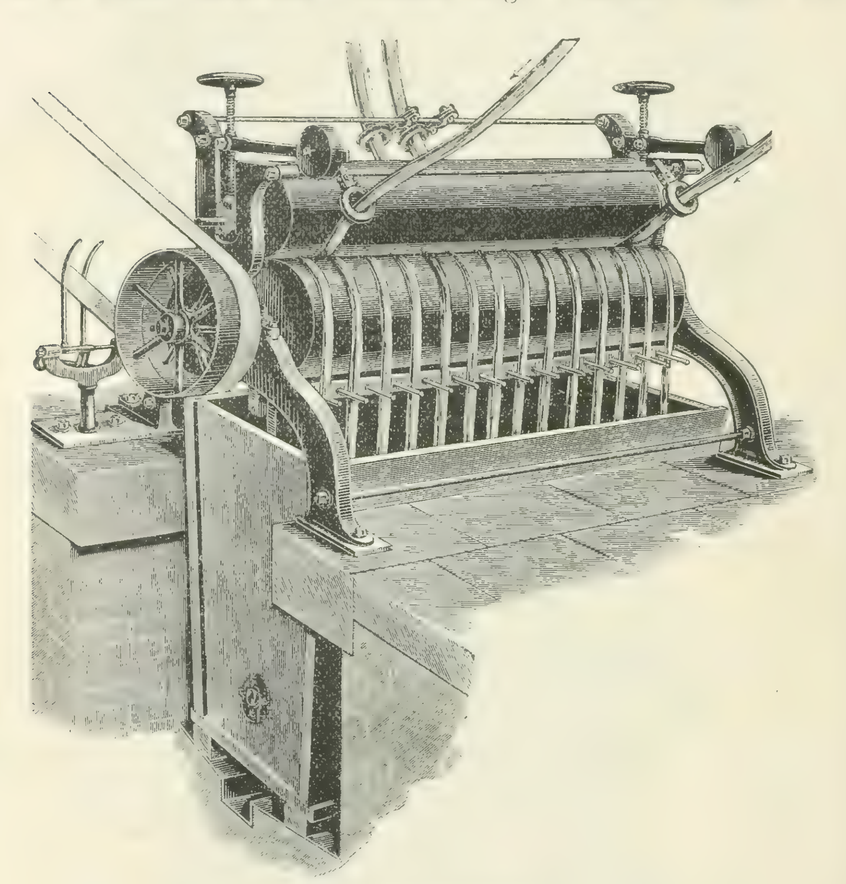


Fig. 41. Strangwaschmaschine.

auf dem Boden des Kastens noch zwei Mitlaufwalzen. Die auf die eine der beiden oberen Walzen breit aufgewickelte Waare wird unter den beiden Mitlaufwalzen hin durch die Färbflotte gezogen und um die andere obere Walze geschlungen; auf diese wird bei Inbetriebsetzung der Maschine das Zeug aufgerollt, indem es von der ersteren Walze gewickelt und durch die Färbflotte hindurch gezogen wird. Ab- und Aufwickelwalze ist für Vor- und Rückwärtsgang eingerichtet, so dass das Zeug auch in entgegengesetzter Richtung aufgewickelt werden kann, wobei es die Flotte von neuem passirt, bis die gewünschte Nuance erreicht ist.

Waschmaschinen. Eine der einfachsten Waschmaschinen ist das Waschrad. Die bis 2 m hohe hölzerne Trommel ist in 4 Abtheilungen getheilt, in die durch Oeffnungen das Zeug gelegt wird. Nach der Füllung wird die Trommel um eine Welle in Umdrehung versetzt; gleichzeitig fliesst ununterbrochen Wasser über die durch die Umdrehung fortwährend von einer Seite auf die andere geworfenen Stoffe.

Die Waschmaschinen neuerer Konstruktion für Gewebe zerfallen in *Strangwaschmaschinen*, bei denen die Gewebe durch Zusammenlegen die Form eines Stranges erhalten und so gewaschen werden, und

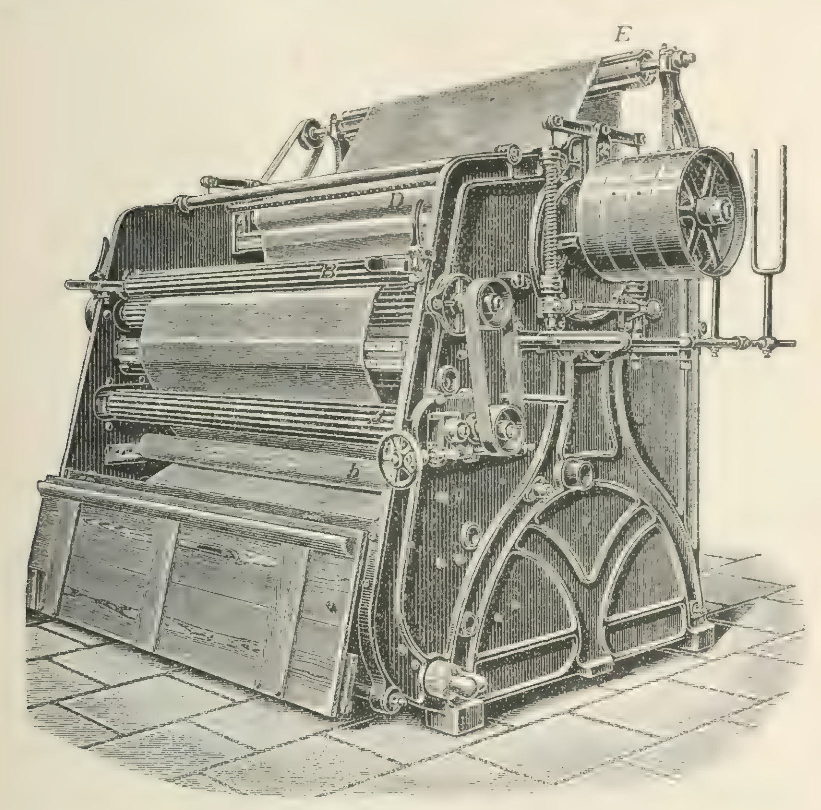


Fig. 42. Breitwaschmaschine.

in *Breitwaschmaschinen*, bei denen die Stücke in voller Waarenbreite zum Waschen gelangen.

Zu den Maschinen der ersteren Klasse gehört die von der Zittauer Maschinenfabrik, früher A. *Kiesler*, konstruirte Stückwaschmaschine (Fig. 40).

Sie besteht aus einem hölzernen, durch ein Eisengestell zusammengehaltenen Behälter mit durchlöchertem Doppelboden und zwei Ausquetschwalzen aus Buchenholz. Das Zeug läuft an den Enden zusammengenäht endlos zwischen den Quetschwalzen hindurch über den Haspel in das Waschmittel. Unter den Walzen ist ein Kasten mit Ablaufrohr angeordnet, um das ausgequetschte Waschwasser aufzufangen

und abzuführen. Diese Maschine kann zugleich als Breitwaschmaschine benutzt werden.

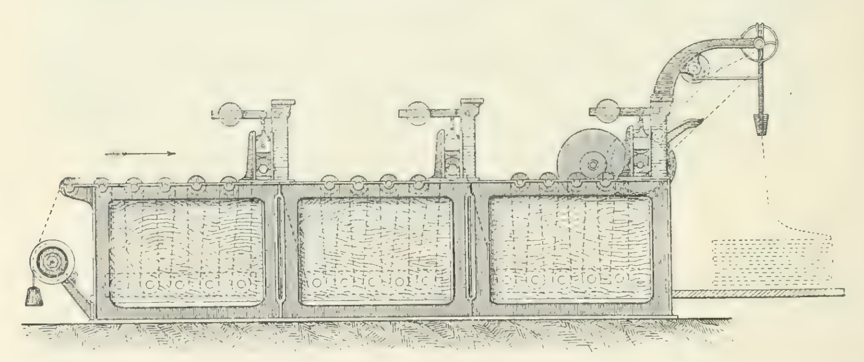
Fig. 41 zeigt eine Strangwaschmaschine von C. G. Hauboldt in Chemnitz, die besonders in der Bleicherei oft benutzt wird. Die zu einem langen Bande zusammengehefteten Stücke laufen durch Porzellanringe, werden so zu einem Strange zusammengelegt und von den Quetschwalzen angezogen. Die Stränge werden dann unter einer am Boden des Troges befindlichen Walze durchgeführt, passiren durch Leitzapfen aus einander gehalten wieder die Quetschwalzen und so fort, bis sie nach einer bestimmten Anzahl von Windungen durch Porzellanringe fortgeleitet werden.



Fig. 43. Breitwaschmaschine.

Eine Breitwaschmaschine von Hemmer in Aachen zeigt Fig. 42 in Ansicht und Fig. 43 im Querschnitt. Die an den Enden zu einem endlosen Bande zusammengenähten Stücke gehen durch eine viereckige (*a*) und eine runde (*b*) Walze geleitet zwischen zwei Paar in einander greifenden Knetwalzen *A* und *B* hindurch, passiren einen mit der Reinigungsflüssigkeit angefüllten Trog *C*, gehen zwischen den Quetschwalzen *D*, wo sie mit Wasser bespritzt werden, hindurch über den Haspel *E*, von dort fallen sie wieder in die Maschine zurück. Der Haspel läuft schneller als die anderen Walzen, verhindert mithin ein Aufwickeln des Stoffes auf die Quetschwalzen.

Ebenfalls zum Waschen der Gewebe im breiten Zustande baut Hauboldt jr. in Chemnitz Maschinen (Fig. 44), die aus 1 bis 4 höl-


Fig. 44. Breitwaschmaschine.

zernen oder gusseisernen Kasten bestehen, so dass unter Umständen bei einer grösseren Anzahl von Kästen gleichzeitig gebeizt, gefärbt und gewaschen werden kann; jeder der Kästen enthält oben und unten eine Anzahl Leitwalzen. Das Gewebe ist auf eine Walze aufgewickelt (in der Figur links), die, um dem Gewebe eine gewisse Spannung zu geben, durch ein Gewicht gehemmt wird. Bevor die Gewebe je einen

Kasten verlassen, passiren sie ein mit Hebeldruck belastetes Quetschwalzenpaar. Der letzte Kasten ist immer ein Bad von reinem Wasser zum Abspülen der gefärbten Waare, und um dasselbe noch zu vervollständigen, befindet sich vor dem letzten Quetschwalzenpaar ein Abspritzrohr, wodurch die Gewebe noch einmal beiderseits mit frischem Wasser abgespritzt werden. Nach dem Passiren der Kästen wird das Gewebe entweder durch eine Legevorrichtung in Falten gelegt oder auf eine Walze aufgewickelt.

Trockenmaschinen. Das Trocknen der Stoffe geschieht an freier Luft oder unabhängig von der Witterung in Trockenräumen und auf Cylinder-Trockenmaschinen.

Eine Dampfcylinder-Trockenmaschine von C. G. Hauboldt in Chemnitz zeigt Fig. 45.

Die Gewebe werden in voller Breite zwischen hohlen, mit Dampf geheizten Kupfercylindern durchgezogen. Die letzteren sind polirt und

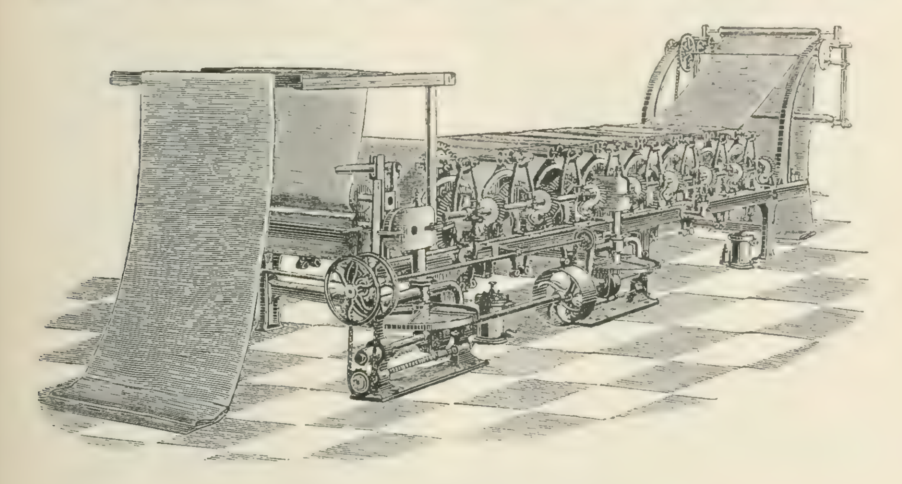


Fig. 45. Trockenmaschine für Gewebe.

werden durch Zahnräder in Rotation versetzt, das Kondensationswasser wird aus ihnen sofort entfernt. Um ein Zusammendrücken der Cylinder bei einer durch plötzlichen Temperaturwechsel etwa entstandenen Luftleere zu vermeiden, sind dieselben mit Sicherheitsventilen versehen.

Ist die Berührung der heissen Metallflächen den Zeugen schädlich, so lässt man die letzteren durch eine geschlossene, mit Luftheizung erwärmte Kammer gehen.

Leinenfärberei.

Für die Leinenfärberei gilt das unter Baumwollfärberei Gesagte; das Verhalten dieser beiden Fasern gegen Beizen und Farbstoffe ist so ähnlich, dass die Färbemethoden der einen Faser auch auf die andere angewandt werden können. Nur werden bei Färbungen auf Leinen mehr Ansprüche auf Echtheit gemacht. Das mit Indigo gefärbte Leinen dient zur Herstellung von Arbeiterkleidern und Schürzen.

Das Leinen wird im Allgemeinen nicht häufig gefärbt; es kommt meistens in gebleichter Form in den Handel.

Jutefärberei.

Die Jute verhält sich, obwohl sie eine Pflanzenfaser ist, Farbstoffen gegenüber abweichend von der Baumwolle und dem Leinen. Alle basischen Farbstoffe färben auf Jute direkt ohne Beize, die Benzidinfarbstoffe direkt aus dem Seifenbade und die sauren Farbstoffe nur dann, wenn die Jute mit Thonerde vorgebeizt ist.

Ramie und **Chinagras** wird wie Baumwolle gefärbt.

Wollfärberei.

Die thierischen Fasern verhalten sich den Farbstoffen gegenüber anders als die pflanzlichen Fasern. Die Affinität der ersteren zu den meisten Farbstoffen ist grösser als die der Baumwolle zu diesen Farbstoffen. Daher kann man in vielen Fällen die Wolle direkt durch blosses Einlegen des entfetteten und genässten Materials in eine kalte oder heisse Auflösung der Farbstoffe bei allmäliger Steigerung der Temperatur färben. In anderen Fällen, wie beim Färben mit den natürlichen und den Alizarinfarbstoffen, ist aber auch hier zur vollen Entwickelung der Farbe die Mitwirkung einer Beize nöthig.

Dementsprechend unterscheidet man folgende Methoden:

Adjektives Wollfärben mit Anwendung einer Beize. Je nach der Natur der Farbstoffe und der Beizen sind folgende Variationen in der Reihenfolge der Beiz- und Färbeoperation möglich:

I. Das Vorbeizen und spätere Färben der Wolle in getrennten Bädern (Zweibadmethode). Es ist dies die gebräuchlichste Methode, sie findet Anwendung zum Färben mit Farbhölzern und anderen natürlichen beizenfärbenden Farbstoffen, Alizarinfarbstoffen etc. Die Wolle wird mit einer passenden Beize — meist Thonerde- und Chrombeizen in Verbindung mit Weinsäure und Schwefelsäure, sowie Zinnsalz — kochend imprägnirt, im Beizbade (Sud) erkalten gelassen, gespült, um eine Verunreinigung des folgenden Bades durch lose anhängende Beize zu verhindern, hierauf in das handwarme Färbebad gebracht, darin bis 100° erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Beiz- und Färbebad können nach Beendigung der Operationen aufgehoben und, wenn wieder aufgefrischt, für spätere Färbungen wieder benutzt werden. Durch allmäliges Zusetzen von Farbstoff zum Färbebade erzielt man leicht die gewünschte Nuance.

II. Das Mitbeizen der Wolle vereinigt die Operationen des Beizens und Färbens in einem Bade (Einbadmethode). Das Verfahren ist nur dann anwendbar, wenn der beim Zusammengeben von Beize und Farbstoff entstehende Farblack — wie z. B. aus Gelbholz mit Alaun oder Zinnsalz, Blauholz mit schwefelsaurem Kupfer und Eisen, Cochenille mit Zinnchlorid u. s. w. — in der heissen oder sauren Flüssigkeit des Bades theilweise löslich ist. Aus dieser Lösung nimmt dann die Wolle den Farblack auf. Diese Methode eignet sich besonders zur Her-

stellung heller Farben, es hat vor dem unter I. beschriebenen den Vortheil der Ersparniss an Zeit und Arbeit voraus.

III. Beim Nachbeizen wird die Wolle zuerst in dem Farbbade und wenn sie von diesem die nöthige Menge Farbstoff aufgenommen hat, zur Befestigung des letzteren in einem Beizbade behandelt (Methode des Nachdunkelns). Die nach diesem Verfahren erhaltenen Farben sind mitunter nicht so echt gegen Reiben und Walken, wie die unter I. erhaltenen. Es giebt jedoch eine Reihe von Farbstoffen, die nach dieser gefärbt, echtere Färbungen liefern. Da man während der Behandlung der Wolle mit der Farbstofflösung aus der Färbung der Wolle nicht erkennen kann, wie viel von dem Farbstoff absorbirt ist und beim Nachdunkeln mit der Beize zum Vorschein kommt, ist es etwas schwieriger, eine bestimmte Nuance zu färben.

IV. Das kombinirte Vor- und Nachbeizen besteht in der Anwendung der Operationen Vorbeizen, Färben und Nachbeizen in drei verschiedenen Bädern (Dreibadmethode). Das Schwarzfärben von Wolle durch Blauholz in der Weise, dass man mit Kaliumbichromat vorbeizt, in einem Blauholzbade färbt und die mit Beize nicht verbundenen, sondern von der Wollfaser absorbirten Theile des Farbstoffes mit Kaliumbichromat fixirt, beruht auf dieser Methode.

Bezweckt man durch die Nachbehandlung mit irgend einem Mittel die auf der Faser erhaltenen Farben glänzender zu machen, so nennt man die Operation Schönen oder Aviviren.

Substantives Wollfärben mit direkt ohne Anwendung einer Beize färbenden Farbstoffen (basische Farbstoffe, saure Farbstoffe, Benzidinfarbstoffe etc.) geschieht durch Einlegen des entfetteten und genässten Fasermaterials in eine 25 bis 30° warme Lösung dieser Farbstoffe und allmälige Steigerung der Temperatur bis zum Sieden.

Wolle, die gefärbt werden soll, muss rein von natürlichen und künstlichen Beimischungen sein; sie muss ferner gleichmässig durchnässt sein, damit nicht etwa vorhandene Luft an trockenen Stellen des Materials das Eindringen der Beize von Färbeflüssigkeit in alle Theile verhindert.

Die gelösten und filtrirten Farbstoffe werden dem Färbebade entweder auf einmal oder in kleinen Portionen zugefügt, im letzteren Falle muss das Fasermaterial während des Zugebens jedesmal aus dem Bade entfernt werden. Man setzt auch wohl zu dem Bade ausser dem Farbstoffe gewisse Mengen von Salzen, z. B. Kochsalz, Glaubersalz, hinzu, um die Löslichkeit des Farbstoffes zu verringern. Das Beiz- und Färbebad wird, wenn nicht eine höhere Temperatur den Farbstoffen schädlich ist, allmälig zum Sieden erhitzt; bei dieser Temperatur wird das Fasermaterial erweicht und die Farbstoffe dringen tiefer in die Faser ein. Die überschüssige Flüssigkeit wird nach dem Färben durch Quetschen und Spülen entfernt.

Die Wolle wird entweder im unversponnenen Zustande oder als Zeug und Garn oder nach dem Weben als Tuch gefärbt; man nennt sie dementsprechend „in der Wolle“, „im Garn“ und „im Tuch gefärbt“.

Unversponnene Wolle. Beim Färben der Wolle im unversponnenen Zustande durchdringen die Farbstoffe die einzelnen Fasern gründlich; es erweist sich daher die Farbe eines aus in der Wolle gefärbten Fasern hergestellten Tuches trotz aller Abnutzung beim Gebrauch dauerhafter.

Natürlich sind nur besonders echte Farbstoffe zu verwenden, die bei der Verarbeitung der Faser zu Tuchen nicht verändert werden.

Färbemaschinen. Zum Färben der losen Wolle bedient man sich grosser offener Kugelkessel, deren Inhalt durch direkte Feuerung oder durch Dampf erwärmt werden kann.

Mit hölzernen Stangen wird die Wolle in die Farbflotte gedrückt und von Zeit zu Zeit darin umgezogen, damit sie nicht während des Kochens an überhitzten Stellen des Kessels verdorben wird. Diese Behandlung verwirrt und verfilzt die einzelnen Fasern mehr oder weniger und erschwert die Vorbereitung derselben für die Spinnerei.

Die Wolle wird auch in der Form des sogen. Kammzuges gefärbt, eines langen, schmalen Wollbandes, das den Uebergang loser Wolle zum Kammgarn bildet.

Um die bereits erwähnte, leicht beim Färben in Kugelkesseln auftretende Verwirrung und Verfilzung der Fasern der losen Wolle und

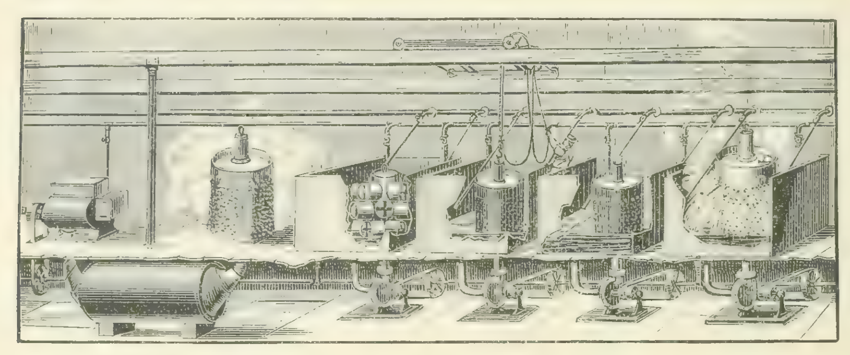


Fig. 46. Färbemaschinen, System Obermaier.

ganz besonders des Kammzuges beim Färben zu vermeiden, sind Maschinen konstruirt worden, die den Vortheil bieten, dass in ihnen das Fasermaterial nicht umgezogen und dadurch verwirrt wird, sondern still liegt, während die Flotte durch das Material cirkulirt.

Die bekannteste Maschine dieser Art ist die von Obermaier gebaute.

Die maschinelle Einrichtung des Systems Obermaier (Fig. 46) besteht aus (Ganswindt, Handbuch der Färberei)

1. einem Cylinder zur Aufnahme des Fasermaterials,
2. einem Bassin zur Aufnahme der Flotte,
3. einer rotierenden Pumpe, die die Cirkulation der Flotte bewerkstelligt,
4. einer Centrifuge zum Abschleudern des mit Fasermaterial beschickten Cylinders,
5. einem Gebläse mit Heizkessel zum Trocknen des im Cylinder befindlichen Fasermaterials.

Der zur Aufnahme des Fasermaterials dienende Cylinder besteht aus zwei in einander steckenden Behältern, deren seitliche Wandungen durchlöchert sind. In den kleineren Behältern passt unten das Pumpenausflussrohr. Der grössere äussere Cylinder ist unten geschlossen. Der Raum zwischen den Wandungen beider Cylinder dient zur Aufnahme

des zu färbenden Materials, das durch einen Deckel von oben zusammengepresst wird. Nach der Füllung wird der Kessel mittelst Krahn in das die Färbeflotte enthaltende Bassin und zwar auf das in dasselbe einmündende Pumpenausflussrohr gestellt und die Pumpe in Thätigkeit gesetzt. Die Flotte strömt nun aus dem Ausflussrohr der rotirenden Pumpe in den inneren kleineren Cylinder, dann durch die Durchbohrungen desselben in das zwischen den Wandungen der beiden Cylinder aufgeschichtete Material, um endlich durch die Durchbohrungen des grösseren Cylinders in das Reservoir zu gelangen und von hier von Neuem den Kreislauf zu beginnen. Es können mit dem Beschickungsmaterial eines Cylinders die verschiedenen Operationen des Netzens, Beizens, Färbens und Waschens vorgenommen werden, wenn man den Kessel nach vollzogener Einwirkung der Beizflotte mittelst Laufkrahn in ein Bassin mit Farbflotte und nach vollzogenem Ausfärben in das zum Waschen bestimmte Bassin bringt. Zum Trocknen wird der Kessel

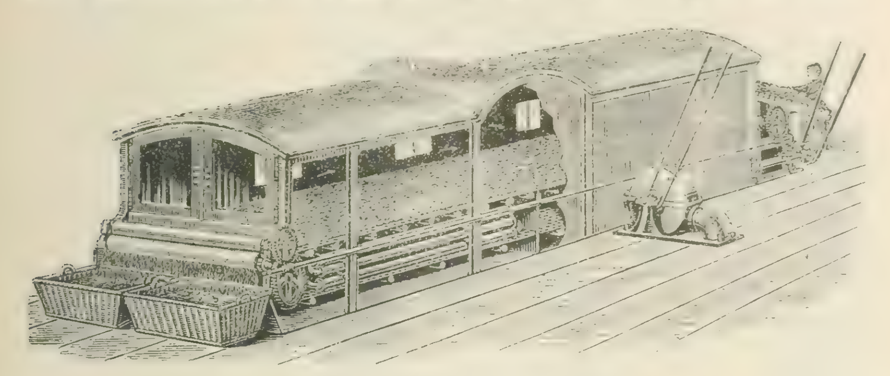


Fig. 47. Trockenmaschine für lose Wolle.

auf eine Centrifuge gestellt, ausgeschleudert, und hierauf mit der Ausströmungsöffnung eines Gebläses verbunden (s. Figur links), um hier durch erwärmte Luft getrocknet zu werden.

Waschmaschinen. Die lose Wolle wird entweder in der oben beschriebenen Wollwaschmaschine gewaschen, oder in den eben beschriebenen Färbemaschinen, indem man die Farbflotte ablaufen lässt und durch reines Wasser ersetzt. Ein Ueberschuss an Wasser wird vor dem Trocknen durch Quetschen oder Centrifugiren entfernt.

Trockenmaschinen. Das Trocknen der Wolle geschieht auf Horden ausgebreitet an der Luft oder in künstlichen Trockenanlagen. Im letzteren Falle wird das in der Wolle enthaltene Wasser durch Heizröhren bei nicht zu hoher Temperatur verdampft und durch einen starken Luftstrom entfernt.

Fig. 47 zeigt eine solche kontinuirliche Trockenmaschine von Rudolph & Kühne in Berlin. In einem abgeschlossenen Kasten, der durch ein starkes, mit Mauerwerk ausgefülltes und abgewölbtes Eisengestell gebildet wird, ist ca. 1 m über dem Fussboden horizontal eine endlose, durch zwei Trommeln geführte Drahthorde gelagert, die mit Führungsschienen versehen ist und gegen Durchbiegung durch Rohrwalzen geschützt wird. Die Länge derselben hängt von der beanspruchten Leistung ab. Das zu trocknende Material wird durch einen

aus Rohrwalzen gebildeten Einführungstisch, dessen Konstruktion das Durchfallen harter Verunreinigungen, als Stroh, Holz etc. befördert und durch zwei Riffelwalzen der Horde vorn zugeführt und, nach einmaligem Durchgang, getrocknet durch zwei am Hinterende der Maschine befindliche Abnehmwalzen in Körbe abgeworfen. Die Trocknung geschieht durch einen starken, warmen Luftstrom, der durch einen saugend wirkenden, kräftigen Ventilator zweimal durch das auf der Horde hoch aufgelegte Material getrieben wird. Zu dem Zwecke ist der Raum unter der Horde in der Mitte durch eine vertikale Scheidewand getheilt. In der hinteren Abtheilung, deren Vorderwand Lufteinströmungsöffnungen hat, liegt ein eisernes Heizrohrsystem; die vordere steht mit einem Exhaustor in Verbindung. Von diesem wird die an dem Heizrohrsystem erwärmte Luft zunächst durch die auf dem hinteren Theil der Horde — über dem Heizrohrsystem — liegende Wolle gesaugt und dann durch das über der vorderen Abtheilung befindliche Material, das hiedurch angewärmt und vorgetrocknet wird.

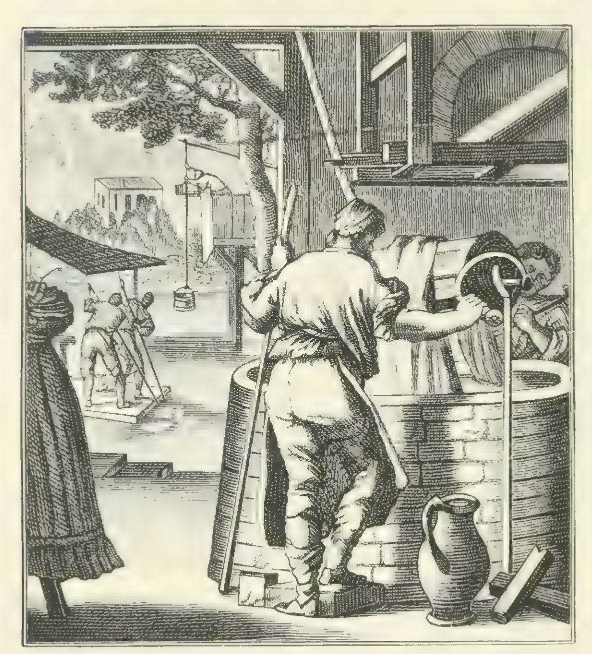


Fig. 48. Färbehaspel (nach einem alten Schnitt).

Wollgarn. Die Wollgarne sind gewöhnlich mit Oel verunreinigt, mit dem sie vor dem Verspinnen zur Erleichterung dieser Operation eingefettet werden. Diese Oele werden vor dem Beizen und Färben durch Waschen mit Seifenlösung und Spülen mit Wasser sorgfältig entfernt.

Färbemaschinen. Die gut genetzten Wollgarne werden wie die Baumwollgarne auf Stöcke gehängt, die auf dem Rande eines rechteckigen, mit Farbflotte gefüllten Kastens aufliegen, oder man benutzt Maschinen, die den in der Baumwollfärberei benutzten ähnlich sind.

Waschmaschinen. Das Wollgarn wird nach dem Färben mit der Hand oder mit Maschinen gewaschen und an der Luft oder in Trockenkammern getrocknet.

Wollenes Tuch. Während beim Färben der losen Wolle ein gründliches Durchdringen jeder Faser mit Farbstoff stattfindet, bleibt beim Färben eines dichten, aus stark gedrehtem Garn gewebten Tuches der innere Theil des Gewebes mitunter mehr oder weniger ungefärbt. Immerhin giebt es eine ganze Reihe von Farbstoffen, die ein gründliches Durchfärben selbst dicker Tuche gestatten; die Stückfärberei wird daher sehr häufig ausgeübt.

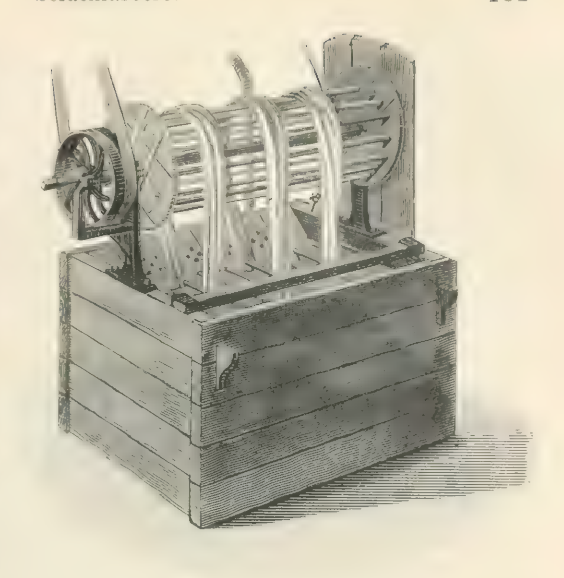


Fig. 49. Färbehaspel.

Die genetzte Waare wird über einen Lattenhaspel (Fig. 48 und Fig. 49) gelegt, der über einem Bottich angebracht ist, an den Enden zusammengenäht und in die Färbeflotte eingehaspelt. Bei der Umdrehung des Haspels fällt das Gewebe an der einen Seite in den Färbebottich hinab, legt sich auf den Boden und wird auf der anderen Seite wieder von dem Haspel aus der Flotte herausgezogen. Es können gleichzeitig mehrere Stücke neben einander gehängt werden. Nach dem Färben werden die Stücke auf Breitwaschmaschinen oder Strangwaschmaschinen gespült und auf der Cylindertrockenmaschine getrocknet.

Seidenfärberei.

Da das Anziehungsvermögen der Seide zu den Farbstoffen ähnlich dem der Wolle ist, so gilt auch hier im Allgemeinen das über die Methoden der Wollfärberei Gesagte.

Die Färbe-, Wasch- und Trockenmaschinen sollen hier nicht wiederholt werden, nur einige Apparate, die zur Erhöhung der werthvollen Eigenschaften der Seide dienen, sollen hier Erwähnung finden.

Um Seidensträhnen nach dem Färben einen bestimmten Griff und Weichheit zu geben, werden die Strähne über einen glatt polirten Pfahl (Cheville), der in einer Wand befestigt ist, aufgehängt und von dem Färber mittelst eines ebenfalls glatt polirten Stockes gestreckt und gewunden. Diese Manipulation wird unter Veränderung des Aufhängepunktes der Strähnen wiederholt, bis der gewünschte Effekt erzielt ist.

Um das Austreiben am Pfahle (Chevilliren) zu ersetzen, sind Maschinen konstruirt worden, welche diese Arbeit selbstthätig und schneller und regelmässiger bewirken.

Die Chevillirmaschine oder Glossirmaschine von Gebr. Wansleben in Crefeld (Fig. 50) besteht aus einer Reihe von drehbaren Walzen *A* und darunter befindlichen Walzen *B*, die auf durch schwere Gewichte belastete ellbogenförmige Haken *C* gesteckt sind. Die Walzen *B* können sich einerseits um ihre Achse drehen, andererseits aber auch mit den ellbogenförmigen Haken sowohl eine horizontale Drehung als auch eine auf- und niedergehende Bewegung vollführen. Je zwei über einander liegende Walzen *A* und *B* sind zur Aufnahme eines Seidensträhns bestimmt. Die unteren Walzen werden mit den ellbogenförmigen Haken durch eine Zahnstange *D* derart horizontal gedreht, dass die Strähne stark

gewunden sind, während sie durch die an den Haken befindlichen Gewichte gleichmässig gespannt bleiben. Beim Rückgang der Zahnstange wird der Strähn wieder aufgewunden; die oberen Walzen werden nun durch ein Schaltwerk gedreht, wodurch der Strähn um ein bestimmtes Maass verschoben wird, und das Zusammenwinden beginnt von neuem.

Die gefärbte Seide wird auch häufig, um ihr einen hohen Glanz zu verleihen und gekräuselte Fäden zu strecken, einer Operation unterworfen, die man das Lüstriren der Seide nennt. Fig. 51 zeigt eine Lüstrirmaschine der Gebr. Wansleben in Crefeld. Die Maschine besteht aus einem gusseisernen Kasten mit beweglicher Vorderwand und

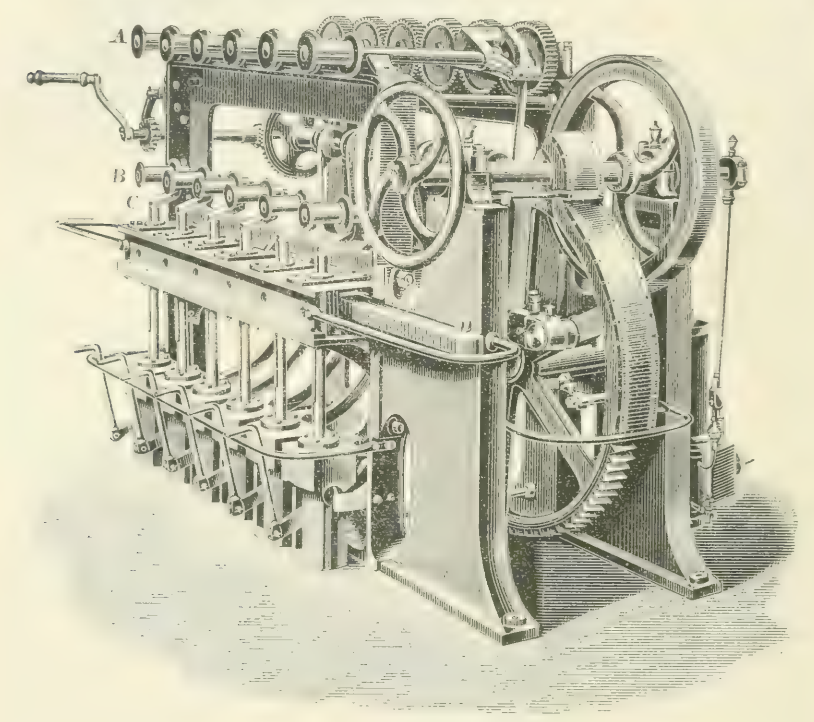


Fig. 50. Chevillirmaschine.

beweglichem Deckel. Im Innern sind zwei Stahlwalzen angebracht, die nach dem Aufspannen der Strähne durch Riemen oder Hand gedreht werden. Die Spannung wird dadurch hervorgebracht, dass man die eine Walze von der anderen durch zwei Zahnstangen, die an den vorderen Enden zu Haken umgebogen sind, soweit als es die Länge der Strähne erlaubt, entfernt. Während der Rotation der Walzen strömt Dampf in das Innere des Kastens.

Färberei gemischter Gewebe.

Beim Färben gemischter Gewebe ist die verschiedene Affinität der einzelnen Faserstoffe, aus denen diese Gewebe hergestellt sind, zu den Farbstoffen zu berücksichtigen. Bei Stoffen, die aus gleichartigen

Fasern bestehen, wie Wolle und Seide, oder Baumwolle und Leinen, ist diese Verschiedenheit unbedeutend. Nicht so bei Stoffen aus pflanzlichen und thierischen Gespinnstfasern, wie Halbwolle (Wolle und Baumwolle) und Halbseide (Seide und Baumwolle). Um gleichmässige Färbungen derartig gemischter Gewebe zu erhalten, werden entweder beide Fasern einzeln gefärbt und verarbeitet, oder die gesponnene Baumwolle wird vor dem Weben gefärbt und später das fertige Gewebe mit solchen Woll- oder Seidefarbstoffen vollständig ausgefärbt, durch die die Farbe der Baumwollfäden nicht oder nur in gewünschter Weise verändert wird.

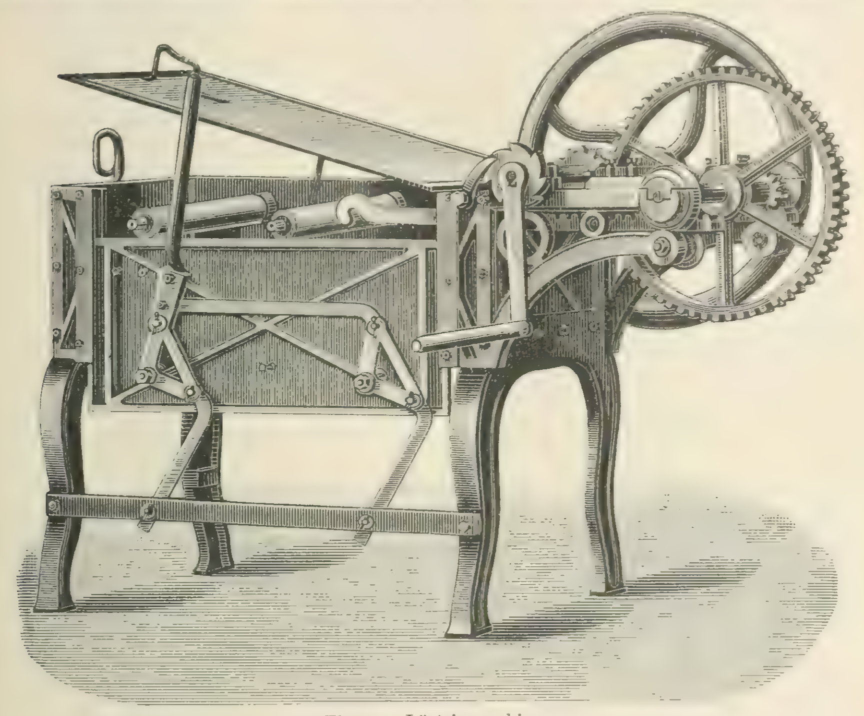


Fig. 51. Lüstrirmaschine.

Nach einem dritten Verfahren werden die Fäden im ungefärbten Zustande mit einander verwebt und in dem Gewebe der Woll- oder Seidenfaden mit einem bestimmten Farbstoffe und der Baumwollfaden mit einem anderen passenden Farbstoffe gefärbt.

Bestimmung der Färbekraft eines Farbstoffes.

Da die in den Handel kommenden Farbstoffe nicht immer chemisch reine Verbindungen sind, sondern sehr oft entweder absichtlich zugefügte Beimischungen oder von der Fabrikation herrührende Verunreinigungen enthalten, so ist es naturgemäss für den Färber von der grössten Wichtigkeit, den Gehalt einer Handelsmarke an reinem Farbstoff, also ihre Färbekraft zu kennen, bevor er sich eine Farbstofflösung von bestimmter Konzentration herstellt. Die quantitative Analyse der Farbstoffe ist schwierig und nur für einige Fälle

ausgearbeitet, meistens zieht man es vor, die Färbekraft des Farbmateriales durch Probefärben zu ermitteln, indem man die so erhaltenen Färbungen mit anderen vergleicht, die mit reinen Farbstoffen oder mit mustergültigen Proben, den sogen. Typen, erzielt wurden.

Diesen sollen sie an Qualität möglichst gleichkommen, denn der Abnehmer verlangt vor allem Gleichmässigkeit der Waare. Eine solche Gleichmässigkeit kann nun bei sehr wenigen chemischen Fabrikationszweigen schon von vorneherein bei der Fabrikation erzielt werden. Vor allem schwierig zu bewältigen ist diese Aufgabe bei der Herstellung von Farbstoffen, und es erfordert daher gerade bei diesem Fabrikationszweige die Untersuchung der fertiggestellten Produkte auf Qualität eine grössere Aufmerksamkeit und einen umständlicheren Apparat als bei vielen anderen chemischen Betrieben.

Eine geringe Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien, Unterschiede der Temperaturen bei Darstellung und Trocknen, der Lösungsverhältnisse und aller sonstigen in Betracht kommenden Umstände können selbst bei aufmerksamstem Betriebe die Qualität der einzelnen Parthien, sowohl in Stärke, wie in Nuance ausserordentlich verschieben.

Jede Farbenfabrik hat daher ihre eigene Färberei, in welcher Proben der einzelnen Fabrikationsparthien ausgefärbt, mit einem feststehenden Normaltyp, dem „Stamm" verglichen und nun durch nichtfärbende Beimischungen in der Stärke, durch Zusatz von geringen Mengen anderer Farbstoffe in der Nuance korrigirt werden.

Die im Handel befindlichen Farbstoffe bestehen nicht nur aus färbenden Körpern, sondern enthalten alle mehr oder weniger nichtfärbende Beimengungen. Dies hat seinen Grund einerseits in der Fabrikation, z. B. müssen Farbstoffe, die durch Kochsalz ausgesalzen werden, immer einen Theil Kochsalz enthalten. Andererseits werden derartige Zusätze mitunter auch gemacht, um die Löslichkeitsverhältnisse der Farbstoffe in günstiger Weise zu beeinflussen. Hauptsächlich aber geschieht diese Beimischung nichtfärbender Körper, das „Schwächen", aus folgenden Erwägungen:

Wie oben erwähnt, sind die einzelnen Fabrikationsparthien auch in der Farbstärke meist verschieden. Würde nun von vorneherein ein Farbstoff in stärkster Konzentration in den Handel gebracht, so wäre es nicht möglich schwächer ausfallende Parthien so zu korrigiren, dass sie mit dem Normaltyp gleichwerthig würden.

Ein anderer Grund ist der Unterschied in der Farbstärke, welchen verschiedene Farbstoffe zeigen. Vergleichen wir hier z. B. die farbschwachen Geranine und Erikas mit den farbstarken Congos. Würden nun derartige Farbstoffe in ihren verschiedenen Stärken mit entsprechend verschiedenen Preisen auf den Markt gebracht, so würde mancher Käufer vor dem bedeutend höheren Preise, wenn auch grösseren Farbkraft des stärkeren Farbstoffes zurückschrecken. Auch um solche Differenzen auszugleichen, ist das Schwächen, „Einstellen", der Produkte unvermeidlich.

Es wird daher als Normaltyp immer ein Gemisch des Farbstoffes mit einem nichtfärbenden Körper genommen und nun eine grössere Menge dieser Mischung, ca. 3 bis 5 kg, mit der alle weiteren Parthien verglichen werden sollen, aufbewahrt. Man hat hiefür den technischen Ausdruck: einen Stamm aufstellen.

Wenn auch vom Färber in mancher Richtung über dieses Einstellen Klage geführt wird, so sehen wir nach den vorstehenden Ausführungen doch, dass dasselbe nicht zu umgehen ist. Auch kann ein Nachtheil kaum dadurch entstehen, denn die Farbenfabriken sehen streng darauf, dass den Konsumenten ein und derselbe Farbstoff immer genau in der gleichen Stärke geliefert wird.

Als Einstellungsmittel werden hauptsächlich für saure Woll- und direkt ziehende Baumwollfarbstoffe Kochsalz, Glaubersalz und Soda, für basische Farbstoffe Dextrin verwandt.

Die Bestimmung der Mischungsverhältnisse von Farbstoff und Einstellung geschieht dann in folgender Weise:

Von der zu untersuchenden Parthie und dem Stamm wird je 1 g abgewogen und in genau 1 l heissen Wassers gelöst. In diese Lösungen taucht man nun ein sogenanntes Versuchspapier, kleine quadratisch geschnittene Blätter von feinkörnigem dünnem Filtrirpapier. Aus der Intensität, mit welcher diese Papiere im durchfallenden Lichte gefärbt erscheinen, schätzt man dann die Farbstärke der Lösungen und färbt nun, je nach dem Charakter des Farbstoffes Woll- oder Baumwollsträngchen — am geeignetsten für alle Fälle würde Seide sein — von gleichem Gewicht, mit den der Abschätzung entsprechenden Farbstoffmengen aus. Vortheilhaft ist es, von dem zu untersuchenden Farbstoff mehr als eine Ausfärbung zu machen, und zwar am besten drei Ausfärbungen, deren stärkste und schwächste über und unter dem durch Schätzung bestimmten Werth gewählt werden. Vom Stamm wird die dem Mittelwerth entsprechende Stärke ausgefärbt und man kann nun durch Vergleich der gefärbten und getrockneten Stränge den meist zwischen den Grenzwerthen der ersten drei Stränge liegenden wahren Stärkegrad des zu untersuchenden Farbstoffes durch eine neue Schätzung ziemlich genau bestimmen.

Wir haben z. B. die Stärke einer Parthie Croceinscharlach und die zur richtigen Einstellung nöthige Menge Glaubersalz zu bestimmen. Nach der Intensität der gefärbten Versuchspapiere schätzen wir die Stärke der Parthie ca. 80:100; sie ist also um ca. 20 % stärker als unser Stamm. Mit anderen Worten: wir müssen, um die Intensität der auf einer bestimmten Menge Wolle mit 80 g des Parthiefarbstoffs erzielten Nuance zu erreichen, ca. 100 g des Stammfarbstoffes anwenden. Zur Kontrole dieser Abschätzung werden nun Ausfärbungen in dem gefundenen Stärkeverhältniss angefertigt und zwar benutzen wir nur helle Ausfärbungen, da kleine Stärkeunterschiede bei dunkleren Ausfärbungen viel schwieriger, wenn überhaupt, zu beobachten sind. Wir würden also Wollstränge von genau 5 g nehmen und nun unter genau gleichen Bedingungen je einen Strang mit 50 ccm der Stammlösung (1 g pro Liter) und mit 30, 40 und 50 ccm der Parthiefarbstofflösung (1 g pro Liter) ausfärben. Ein abschätzender Vergleich dieser Färbungen ergiebt, dass die Intensität der mit 50 ccm Stammlösung erzielten Färbung etwas grösser ist, als diejenige der mit 40 ccm Parthiefarbstofflösung hergestellten. Doch liegt sie der 40 ccm-Färbung bedeutend näher als der 50 ccm-Färbung. Wir schätzen daher, dass eine Färbung mit 42 ccm Parthiefarbstofflösung einer solchen mit 50 ccm Stammlösung gleichkommt, und haben nun als Resultat, dass die zu untersuchende Parthie 16 % stärker ist als der Stamm. Wir müssen also der neuen Parthie auf

84 kg 16 kg Glaubersalz beimischen, um sie mit dem Stamm auf gleiche Stärke einzustellen, oder erreichen dasselbe Ziel, wenn wir sie mit einer in entsprechendem Sinne zu schwach ausgefallenen anderen Parthie vereinigen. Nach dieser Operation werden nochmals Ausfärbungen mit gleichen Farbstoffmengen der neuen Mischung und des Stammes hergestellt, und erst wenn diese als gut und gleich befunden werden, ist der Farbstoff als verkaufsfertig anzusehen.

Eine einigermassen sichere Abschätzung der Ausfärbungen ist naturgemäss nur durch grosse Uebung zu erreichen. Für die Ausfärbungen verwendet man am besten möglichst lose gedrehtes Strangmaterial, das sich leicht durchfärbt. Stoffmaterial ist nicht so gut geeignet, da dasselbe, besonders in hellen Tönen, nicht so leicht durchfärbt, und dann der auf der Oberfläche zusammengedrängte Farbstoff zu falschen Schätzungen führt.

Bei der Beurtheilung der Intensität der Färbungen ist sowohl die Aufsicht wie die Uebersicht in Betracht zu ziehen, und erst eine Kombination beider Beobachtungen soll zu dem endgiltigen Urtheil führen, ein Urtheil, das, wie gesagt, erst bei langdauernder Uebung ein sicheres werden kann, und das naturgemäss mit allen Mängeln einer subjektiven Beurtheilung behaftet ist. Eine Stärkebestimmung, besonders wenn nicht ganz gleiche Nuancen vorliegen, wird selten von zwei Personen absolut gleich beurtheilt werden. Auch zeigt sich hier die interessante Erscheinung, dass verschiedene Personen für die verschiedenen Farben oft ein ganz verschieden ausgebildetes Schätzungsvermögen besitzen.

Leider ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, an Stelle dieser subjektiven Schätzung den Apparat zu setzen. Colorimetrische Bestimmungen der Farbstofflösung sind ausgeschlossen, da einerseits die Lösungen meistens licht- und farbabsorbirende Substanzen enthalten, die durch das Färbematerial nicht aufgenommen werden, und andererseits geringe Nuancenunterschiede der Farbstofflösungen die Fehlergrenzen der colorimetrischen Bestimmung viel weiter auseinanderrücken, als wie sie durch einfache Abschätzung der gefärbten Stränge, bei nur einiger Uebung wenigstens, gesteckt sind.

Die Stärkebestimmung der in Pastenform in den Handel kommenden Alizarinfarbstoffe gestaltet sich einfacher; da diese Farbstoffe ausser dem beigemischten Wasser keine anderen Substanzen enthalten, bestimmt man einfach den Trockengehalt einer Stichprobe und färbt dann in der nach den gefundenen Zahlen sich ergebenden Stärke im Vergleich zu dem Stamm. Durch stärkeres Abpressen oder durch weitere Verdünnung der Paste wird die Parthie dann auf Stammstärke eingestellt (E. Thiele).

Ermittelung der Anwendbarkeit eines Farbstoffes.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche bezwecken den Gehalt von Farbstoffen, deren Verwendung bekannt ist, zu ermitteln. Sie dienen einerseits dem Produzenten, um seine Waare in verkaufsfähigen Zustand zu setzen, und geben andererseits dem Konsumenten ein Mittel an die Hand, die ihm gelieferten Farbstoffe auf ihren Werth zu prüfen.

Hier sind jedoch auch noch diejenigen Methoden zu erwähnen, welche anzuwenden sind, wenn es sich darum handelt, für einen unbekannten Farbstoff das geeignetste Verwendungsgebiet zu finden und

seinen Werth im Vergleich zu vorhandenen Farbstoffen von ähnlicher Nuance und Eigenschaften zu ermitteln. Diese Aufgabe wird vor allem den Farbstoffchemiker häufiger beschäftigen. Für den praktischen Färber hat wohl nur der zweite Theil der Aufgabe Interesse, denn die heutzutage von den Farbenfabriken in den Handel gebrachten Farbstoffe sind immer von einer bis ins Kleinste ausgearbeiteten Beschreibung ihrer Anwendungsgebiete und ihres Färbe- und Druckverfahrens begleitet.

Bezüglich der Ermittelung der Färbeeigenschaften eines Farbstoffes sei auf die nachstehende Tabelle verwiesen.

Tabelle
zur Auffindung der Färbeeigenschaften eines Farbstoffes und des für denselben am besten geeigneten Materials.

Ausfärben auf	
I. geseifter Baumwolle unter Zusatz einiger Tropfen Glaubersalzlösung:	
1. Der Farbstoff zieht schlecht oder gar nicht	basischer, saurer oder Beizenfarbstoff. Weiterprüfung nach II.
2. Der Farbstoff zieht gut auf, geht aber beim Spülen und Seifen fast ganz von der Faser herunter	basischer oder saurer Wollfarbstoff. Weiterprüfung nach II. und III.
3. Der Farbstoff zieht gut auf, und wird durch nachfolgendes Spülen nicht, durch Behandlung mit warmer Seifenlösung nur unvollkommen wieder abgezogen . . .	direkter Baumwollfarbstoff.
II. tannirter Baumwolle unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure:	
1. Der Farbstoff zieht schlecht oder gar nicht	saurer oder Beizenfarbstoff. Weiterprüfung nach III. und IV.
2. Der Farbstoff zieht bedeutend besser als auf gewöhnliche Baumwolle, und bleibt beim Spülen und Seifen auf der Faser .	basischer Farbstoff.
III. gewöhnlicher Wolle unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure:	
1. Der Farbstoff zieht nur sehr schwach .	basischer Farbstoff.
.	Beizenfarbstoff. Weiterprüfung nach IV.
2. Der Farbstoff zieht gut mit kräftiger Nuance	saurer Wollfarbstoff.
IV. chromirter Wolle unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure:	
Der Farbstoff zieht gut	Beizenfarbstoff.

Ein kleiner Strang geseifter Baumwolle wird im Reagenzglase mit einigen Kubikcentimeter der Farbstofflösung unter Zusatz von einigen Tropfen Glaubersalzlösung gekocht. Wenn nach einigen Minuten Kochens der Farbstoff auf die Faser gut gezogen hat, und auch bei nachfolgendem kräftigem Spülen und Behandeln mit Seifenlösung nicht, oder nur unvollkommen, von der Faser wieder abgezogen wird, kann angenommen werden, dass ein direktziehender Baumwollfarbstoff vorliegt, dessen Hauptanwendungsgebiet also die Baumwolle sein würde. Auch basische und einige saure Farbstoffe färben die Baumwollfaser

direkt kräftig an; diese sind jedoch von den wahren Baumwollfarbstoffen dadurch zu unterscheiden, dass sie schon beim Spülen, noch mehr aber beim Seifen, von der Faser abgezogen werden. In diesem Falle, ferner wenn die Baumwolle gar nicht oder schwach angefärbt ist, was sowohl auf einen sauren Wollfarbstoff wie auf einen basischen oder Beizenfarbstoff schliessen lässt, ist ein neuer Färbeversuch mit einem Strängchen tannirter Baumwolle anzustellen, indem der Farbstofflösung diesmal einige Tropfen Essigsäure zugesetzt werden. Falls auch die tannirte Baumwolle gar nicht oder schwach angefärbt wird, liegt jedenfalls ein saurer Wollfarbstoff oder ein Beizenfarbstoff vor. Wird dagegen die tannirte Baumwolle bedeutend intensiver angefärbt, als die gewöhnliche Baumwolle, und hält sie auch beim Spülen und Seifen den Farbstoff auf der Faser fest, so liegt wahrscheinlich ein basischer Farbstoff vor. Einen weiteren Beweis für diese Annahme erhält man, wenn noch ein weiterer Färbeversuch unter Hinzufügen von einigen Tropfen Schwefelsäure auf einem Strängchen gewöhnlicher Wolle ausgeführt wird; wird diese nicht oder sehr schwach angefärbt, so ist der Farbstoff ein basischer und würde also sein Hauptanwendungsgebiet auf mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizter Baumwolle und für manche Zwecke auch in neutralem oder schwach saurem Bade auf Wolle finden. Zieht der Farbstoff dagegen in schwefelsaurer Lösung gut und mit intensiver Nuance auf gewöhnliche Wolle, so liegt ein saurer Wollfarbstoff vor, der also sauer gefärbt für Wolle in Betracht käme und event. durch Nachbehandlung mit Chromkali oder sonstigen Metallsalzen bessere Echtheitseigenschaften erhalten würde, was dann durch weitere genauere Prüfung zu ermitteln wäre. Wahre Beizenfarbstoffe würden unter den bisher beschriebenen Bedingungen keine Färbung ergeben haben, und wir hätten also noch einen letzten Färbeversuch auf chromirte Wolle auszuführen, indem wir der Farbstofflösung einige Tropfen Essigsäure zusetzen und intensiv kochen. Wenn nur in diesem Falle die Wolle angefärbt wurde, so können wir mit Sicherheit darauf rechnen, dass ein Beizenfarbstoff vorliegt.

Wenn wir so durch diese Vorprüfung den Charakter des neuen Farbstoffes erkannt haben, würden wir auf Grund der beobachteten Nuance einen der bisher im Handel befindlichen Farbstoffe von ähnlicher Nuance und dem gleichen Farbstoffcharakter auswählen, das Verhältniss der Stärken der beiden Farbstoffe bestimmen und nun den neuen Farbstoff immer im Vergleich mit dem alten auf seine Echtheitseigenschaften prüfen (s. weiter unten).

Da es mitunter von Wichtigkeit ist, zu wissen, ob ein Farbstoff ein einheitlicher Körper oder ein Mischungsprodukt ist [1]), seien hier kurz noch die Methoden angegeben, welche zur Erkennung einer Mischung führen: Die beste Methode dürfte die sogen. Spritzprobe sein. Man tränkt ein dünnes Filtrirpapier mit Wasser und bläst eine kleine Messerspitze des Farbstoffs aus einiger Entfernung auf dasselbe. Die Substanz wird dabei so fein vertheilt, dass, falls ein Farbengemisch vorliegt, dasselbe leicht an den in verschiedenen Farben auslaufenden Farbstoffpartikelchen zu erkennen ist. Man kann auch zuerst den Farbstoff auf das Filtrirpapier blasen und dann von der Rückseite desselben

[1]) Von speziell praktischem Interesse ist diese Frage bei allen auf stehender Flotte gefärbten Farbstoffen.

Wasser herablaufen lassen. Sehr gute Resultate giebt auch das folgende Verfahren, welches auf der ungleichen Kapillarität der verschiedenen Farbstofflösungen beruht. Man hängt einen Streifen Filtrirpapier mit dem unteren Ende in die Lösung der zu untersuchenden Farbstoffe. Die Lösung saugt sich in dem Papier in die Höhe und es erscheinen nun, falls eine Farbstoffmischung vorliegt, am oberen Ende des Papierstreifens verschiedene farbige Säume, da diejenige Farbstofflösung, welche eine grössere Kapillarität besitzt, sich schneller höher saugt als die anderen. Eine andere Methode besteht darin, dass man den Farbstoff auf die Oberfläche eines mit Wasser gefüllten Glases aufstäubt: die dann langsam untersinkenden Farbstoffpartikelchen geben, falls ein Gemisch vorliegt, verschiedenfarbige Schlieren. Einen ähnlichen Effekt erhält man durch Aufstäuben des Farbstoffes auf eine dünne Schicht konzentrirter Schwefelsäure, die sich auf einem Porzellanteller befindet. Auch hier geben die verschiedenen Mischungsprodukte verschieden gefärbte Schlieren. Die beiden letzteren Methoden geben indess nicht immer sichere Resultate und sollten sie eigentlich nur in gewissen Fällen zur Kontrole der meistens genügende Sicherheit gewährenden Spritzprobe ausgeführt werden (E. Thiele).

Die Prüfung der Färbungen auf Echtheit.

Je nach dem Material, auf dem die Farbstoffe gefärbt sind, werden verschiedene, mitunter recht weitgehende Ansprüche bezüglich der Echtheit gestellt. Die mehr oder weniger grosse Widerstandsfähigkeit einer Färbung beim Waschen, Walken, gegen Licht, Säuren, Alkalien etc. ist ebenfalls entscheidend für die Verwendbarkeit eines Farbstoffes für einen bestimmten Zweck. Nach A. Lehne geschieht die Prüfung der Färbungen auf Echtheit folgendermassen:

Waschechtheit. Baumwolle: Das gefärbte Garn wird mit weissem, gebleichten Garn verflochten, oder unversponnen, zu Halbwollwaaren bestimmte Baumwolle, mit ungefärbter reiner Wolle mittelst Handkratzen vermischt. Diese Proben werden in einer Lösung von 5 g Schmierseife in 1 l destillirtem Wasser 2 bis 3 Minuten bei 40° gut durchgedrückt, 20 Minuten in der Seifenbrühe liegen gelassen, gespült, auch in das Spülwasser 20 Minuten eingelegt, ausgerungen und getrocknet. Wenn hohe Ansprüche an die Waschechtheit gestellt werden, kann die Seifenlösung auf 50° erwärmt und die ganze Behandlung mehrmals wiederholt werden.

Wollfärbungen werden in gleicher Weise geprüft.

Walkechtheit. Baumwolle: Die Prüfung wird in derselben Weise wie die auf Waschechtheit ausgeführt, indem für eine alkalische starke Walke eine Lösung von 10 g Schmierseife in 1 l Wasser, für neutrale Walke eine Emulsion von 10 g Walkerde und 5 g guter Kernseife in 1 l Wasser verwendet wird.

Wolle: Das gefärbte Wollgarn wird nach dem Spülen und Trocknen mit etwa der doppelten Menge reinen ungefärbten Wollgarns, und wenn das Wollgarn mit Baumwollgarn verwebt werden soll, auch mit solchem zu einem Zopf verflochten. Dieser wird mit einer 50° heissen Lösung von 5 g Kernseife und 1 g calcinirter Soda in 1 l Wasser 10 Minuten unter beständigem Kneten und Reiben gewalkt, 10 Minuten in der

Lauge liegen gelassen, sodann in reinem Wasser gespült und getrocknet. Wenn die Färbung sich dabei nur in sehr unbedeutender Weise verändert hat und die weisse Wolle nicht angefärbt ist, so kann angenommen werden, dass der Farbstoff auch einer längere Zeit dauernden Fabrikwalke widerstehen wird.

Wasserechtheit. Die Färbung wird mit weissem Garn verflochten und über Nacht in destillirtes Wasser gelegt. Dieses soll sich nicht oder doch nur sehr schwach anfärben und das weisse Garn muss rein bleiben.

Säureechtheit. Wolle: Zur Prüfung der Echtheit gegen Schwefelsäure beim Karbonisiren wird die Färbung mit kalter verdünnter Schwefelsäure von 4° Bé. getränkt, abgewunden, und zwischen ungefärbtem Wollstoff 2 Stunden bei 85 bis 90° getrocknet, sodann in kalter Sodalösung von 4° Bé. umgezogen, in Wasser gespült und getrocknet.

Baumwolle: Ein Muster der Färbung wird in Essigsäure von 8° Bé. und ein anderes Muster in Salzsäure von 3° Bé. 20 Minuten eingelegt, gut ausgewaschen und getrocknet.

Echtheit gegen alkalischen Strassenschmutz und Staub. Wolle: Die Färbung wird in konzentrirtes Ammoniak während 3 Minuten gelegt, und die Nuance sowohl im feuchten als auch im trockenen Zustande mit der ursprünglichen Färbung verglichen. Ferner wird die Färbung mit 10%iger Sodalösung und eine andere vorher angefeuchtete Probe mit Kalkbrei betupft, eintrocknen gelassen und abgebürstet.

Bleichechtheit. Wolle und Seide: 1. In schwefliger Säure von $4\frac{1}{2}$° Bé. 12 Stunden liegen lassen, gut spülen und trocknen. 2. Das angefeuchtete Muster 8 Stunden in die Schwefelkammer hängen, gut spülen, trocknen. 3. 1 Thl. käufliches Wasserstoffsuperoxyd von 12 Volumprozent mit 5 Thln. Wasser verdünnen und Ammoniak bis zu schwach alkalischer Reaktion zufügen; Färbung 2 Stunden einlegen, spülen und trocknen.

Chlorechtheit. Baumwolle: Eine klare Chlorkalklösung von 5° Bé. wird mit 30 Thln. Wasser, eine andere mit 5 Thln. Wasser verdünnt; in diesen Lösungen werden zwei Proben der Färbung getränkt, abgewunden und bei 100° getrocknet. Ferner wird die zu prüfende Baumwollfärbung mit der gleichen Menge weissen Garnes verflochten und in Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Dann legt man 2 Stunden in kalte Chlorkalklösung von 2° Bé. ein, spült sorgfältig, bringt in kalte verdünnte Salzsäure (3 g von 20° Bé. auf 1 l Wasser), spült nochmals und trocknet.

Schweissechtheit. Die Wirkung des Schweisses lässt sich am besten beurtheilen, wenn Strümpfe oder Unterkleider, die mit den fraglichen Farbstoffen gefärbt sind, wiederholt bei anstrengenden längeren Fussmärschen getragen werden. Zu annähernden Resultaten kommt man auch, wenn die zu beurtheilende Färbung wiederholt mit einer verdünnten, 37° warmen Essigsäure (6 g Essigsäure von 8° Bé. auf 1 l Wasser) getränkt und eintrocknen gelassen wird.

Reibechtheit Die Färbung wird längere Zeit und kräftig mit einem Stück unappretirten weissen Baumwollstoff gerieben.

Lichtechtheit (Wetterechtheit). Die Färbungen werden auf Pappdeckeln befestigt, zur Hälfte bedeckt und an einem freigelegenen Orte den Einflüssen des Sonnenlichtes und der Witterung ausgesetzt. Die Witterung im Frühjahr pflegt die Färbungen am stärksten anzugreifen.

Buntrock.

Zeugdruck.

Der Zeugdruck, die Kunst, eine oder mehrere Farben symmetrisch geordnet auf bestimmten, fein abgegrenzten Stellen eines Gewebes zu befestigen, ist ein Zweig der Färberei.

Die Erzeugung von farbigen Mustern auf Geweben war bereits im Jahre 2000 vor Christi Geburt bekannt. Man trug in der einfachsten Weise mit einem Pinsel die Farben auf das Gewebe auf. Plinius berichtet von den alten Aegyptern, dass sie gewisse Beizen mit einem Pinsel auf ihre Zeuge aufmalten und dieses dann in einem Farbstoffe, wahrscheinlich Krapp, ausfärbten. Weisse Punkte auf blauem Grunde erzeugte man in ältester Zeit auf die Weise, dass man das Gewebe an bestimmten Stellen mit einer Schnur unterband und das Ganze in Indigo ausfärbte, wobei dann die Farbstofflösung nicht in jene fest verbundenen Stellen eindringen und sie färben konnte. Die Indier trugen auf alle die Stellen eines Gewebes, die sie vor Anfärbung schützen wollten, geschmolzenes Wachs und entfernten dieses nach dem Färben mit Indigo durch Waschen in warmem, alkalischem Wasser, worauf dann weisse Zeichnungen auf blauem Grunde sichtbar wurden.

Das Verfahren des Buntfärbens mit Hülfe einer Schutzmasse fand in Europa zuerst in Frankreich, später (1685) auch in der Schweiz, England und in Deutschland Eingang. Neben der Färberei mit Schutzmassen wurde nun auch beim Ausfärben die Wirkung verschiedener Beizen, die man mit der Hand und einem Pinsel aufmalte, bekannt.

Die Einführung des Druckmodels, eines Holzklotzes, auf dem die Muster eingeschnitten waren, ermöglichte es, die Zeichnungen schneller und regelmässiger auszuführen.

Beim Handdruck mit Holzklötzen breitet man das Zeug über einem Tische aus, auf dem als weiche Unterlage mehrere wollene Decken befestigt sind. Die für das Drucken nöthige Farbe wird auf einen mit Tuch bespannten Rahmen gestrichen, der auf Kleister, Traganthschleim, dickem Firniss oder auch Wasser schwimmt. Hierauf nimmt man den Holzklotz, in den das gewünschte Muster eingeschnitten und mit Drahtstiften oder Blechstreifen eingefasst ist, drückt ihn auf das mit Farbe versehene Tuch, dann auf das zu bedruckende Zeug und überträgt auf dieses mit zwei Hammerschlägen die Farbe.

Der Handdruck wurde später durch die von Ebinger im Jahre 1800 erfundene sogen. Plombine ersetzt, eine Maschine, deren rotirende

hölzerne Walze mit erhaben geschnittenen Mustern versehen war, auf die beständig Farbe gestrichen wurde, während das zu bedruckende Zeug an der Walze vorbeigeführt wurde.

Im Jahre 1833 wurde von Perrot eine wesentlich verbesserte Maschine, die sogen. Perrotine, konstruirt. Die Maschine arbeitet mit 3 platten Formen, auf denen die Muster aus einer leichtflüssigen Legierung befestigt sind. Die Muster werden durch Walzen mit Farbe versehen und schlagen abwechselnd gegen das Zeug, worauf dieses jedesmal um die Breite einer Druckform vorrückt.

Die ausserordentliche Entwickelung des Zeugdrucks ist auf die Einführung der Walzendruckmaschinen zurückzuführen, als deren Erfinder Thomas Bell (1783) gilt.

Die gewünschten Muster werden mit der Hand, der Molette oder mit Pantographen in Kupferwalzen eingravirt, die Vertiefungen mit der Druckfarbe ausgefüllt und die Walzen über das zu bedruckende Zeug geführt, wobei die Farbe auf dem letzteren haften bleibt. Mit 4 bis 20 Druckwalzen ist man im Stande, in einer Operation 4 bis 20 Farben auf Hunderte von Metern lange Zeugstreifen zu drucken. Fig. 52 zeigt eine Druckmaschine für 3 Farben.

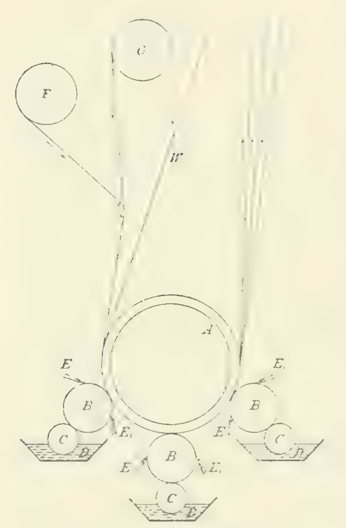


Fig. 52. Schnitt einer Walzendruckmaschine für 3 Farben.

Die Maschine besteht im Wesentlichen aus dem „Presseur“ A, den Druckwalzen B und den Farbwalzen C. Der Presseur ist ein schwerer eiserner Cylinder von 1 m und mehr Durchmesser, der um eine Achse drehbar ist und mit mehreren Lagen eines „Lapping“ genannten Gewebes umwickelt ist; diese Lagen heissen „Bombage“, sie bilden eine elastische Unterlage gegen die Druckwalzen B. Die Farbwalzen C befinden sich in den Farbtrögen D und führen, da sie mit einem weichen Tuche, dem sogen. Châssistuche, umwickelt sind, beim Umdrehen die nöthige Farbe mit sich, die sie an die Druckwalzen B abgeben. Um den Ueberschuss an Farbe von den Druckwalzen zu entfernen, sind an ihnen Abstreichmesser oder „Rakel“ E angebracht. Die Abstreichmesser bestehen aus einer dünnen Klinge aus Stahl oder Messing und vollführen eine hin- und hergehende Bewegung, wodurch die Farbe gleichmässiger abgestrichen wird. Meistens befinden sich an jeder Druckwalze ausser diesem Abstreichmesser noch ein anderes Messer E_1, dessen Aufgabe es ist, die vom Gewebe auf die Druckwalze gefallenen Härchen zu entfernen. Auf der Rolle F befindet sich das zu bedruckende Zeug, es läuft, durch ein Gegengewicht in Spannung gehalten, zwischen der gravirten Druckwalze B, die also ihrerseits von der Farbwalze mit Farbe versorgt wird, und dem Presseur A hindurch. Parallel mit dem Gewebe läuft eine endlose Wolldecke w, die als elastische Unterlage für das zu bedruckende Gewebe dienen soll. Meistens lässt man noch, um die letztere nicht mit Farbe zu beschmutzen, ein ungebleichtes Stück

Waare, den „Mitläufer", von der Rolle G sich abwickeln und führt es gleichzeitig mit dem zu bedruckenden Gewebe zwischen den beiden Walzen A und B durch. Die in den Vertiefungen der Gravirung auf der Druckwalze befindliche Farbe, die von den Abstreichmessern nicht herausgenommen werden konnte, kommt nun, begünstigt durch die Pressung auf elastischer Unterlage, mit dem Gewebe in Berührung und bleibt auf ihm haften.

Eine komplizirtere Druckmaschine für 12 Farben von Mather und

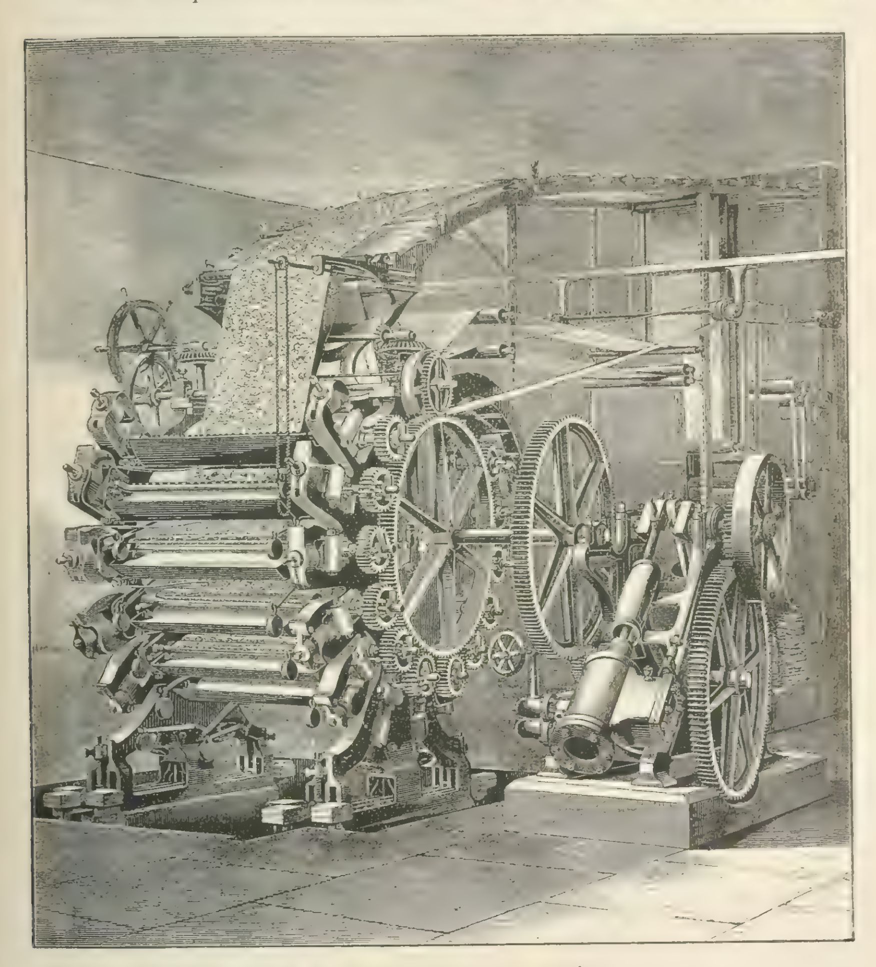


Fig. 53. Druckmaschine für 12 Farben.

Platt ist in Fig. 53 abgebildet. Sie ist im Prinzip der vorhergehenden ähnlich; nur an Stelle der 4 Druckwalzen sind deren 12 vorhanden. Jede Walze druckt eine Farbe oder Beize, die sofort getrocknet werden muss, nachdem das Stück die letzte Druckwalze verlassen hat, um ein Verschmieren zu verhüten.

Zum **Trocknen** wird die bedruckte Waare über erhitzte Dampfplatten oder in Räume geführt, die mit heisser Luft angefüllt sind.

Bei dem in Fig. 54 abgebildeten Heisslufttrockenstuhl der Elsässischen Maschinenbaugesellschaft in Mülhausen wird das bedruckte Gewebe, nachdem es die Druckmaschine verlassen hat, in der angedeuteten Weise über Rollen durch den erwärmten Raum geführt und nach dem Austritt zusammengelegt. Diese Apparate sind für eine grosse Lauflänge des zu trocknenden Stückes, die 100 bis 150 m betragen kann, eingerichtet und derart angeordnet, dass das Stück schon beinahe trocken ist, wenn es sich wendet und mit der bedruckten Seite mit den Leitwalzen in Berührung kommt, wodurch Farbabdruckflecken vermieden werden. Zum Trocknen des Mitläufers ist genügend Platz in der

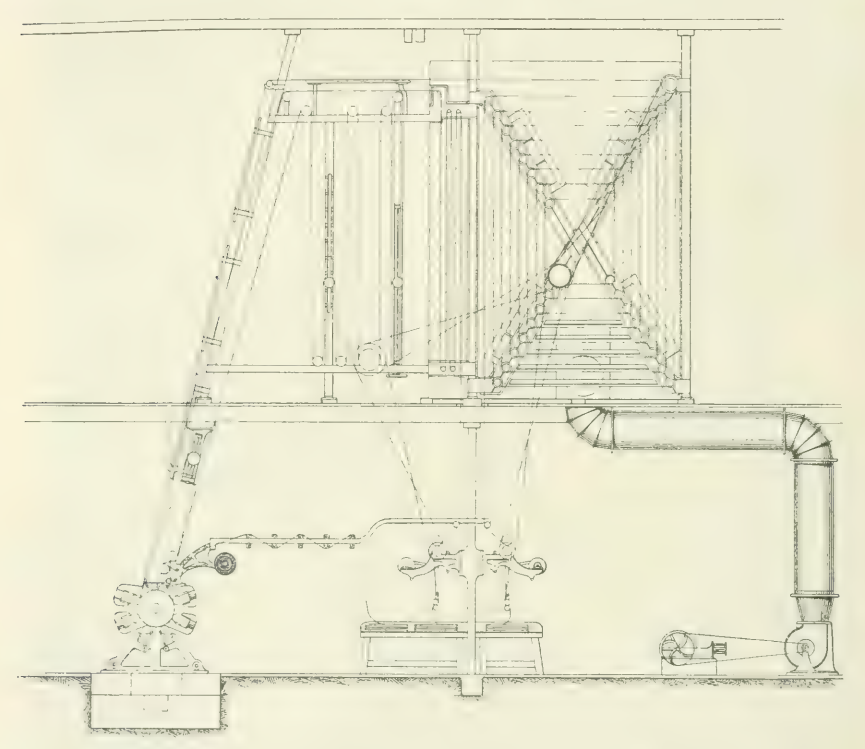


Fig. 54. Schnitt durch Trockenraum und Drucklokal einer Kattundruckerei.

eigentlichen Trockenkammer reservirt. Der Ventilator, Dampfmotor, Röhrenkessel und die Luftkanäle sind, wie vorstehend abgebildet, im Erdgeschoss untergebracht. Der Auslauf des getrockneten Stückes ist im Erdgeschoss angeordnet. Die Regulir- und Spannvorrichtungen für das endlose Tuch sind im oberen Stock untergebracht.

Zum Fixiren der Farben werden die bedruckten und getrockneten Gewebe gedämpft. Man bedient sich hierzu eines horizontal liegenden, verschliessbaren Dampfkessels, in den die zu dämpfende Waare, auf in eisernen Karren befindlichen Kupferwalzen aufgehängt, eingeschoben wird; sie bleibt hier eine gewisse Zeit der Einwirkung von Wasserdampf mit oder ohne Druck ausgesetzt.

Man hat für den gleichen Zweck auch Kontinuedämpfer kon-

struirt, die ein ununterbrochenes Arbeiten ermöglichen. Die Waare tritt durch einen schmalen Spalt an der einen Seite einer grösseren Kammer ein, wird hier automatisch in lang herabhängende Falten gelegt, derart, dass die bedruckten Seiten sich nicht berühren, und verlässt nach ca. 1 Stunde an der anderen Seite die Kammer wieder. Die letztere wird durch am Boden und an der Decke angeordnete Dampfröhren und Platten geheizt. Gleichzeitig kann Dampf in die Kammer eingelassen werden.

In vielen Fällen wird das bedruckte Gewebe, bevor es in den oben beschriebenen Apparaten längere Zeit gedämpft wird, durch einen Vordämpfapparat gezogen (Mather & Platt, Zittauer Maschinenfabrik). Dieser besteht aus einem eisernen Kasten mit hohler heizbarer Decke zur Verhütung der Kondensation von Wassertropfen. Der Apparat wird durch direkten Dampf erhitzt. Die Waare tritt durch einen Schlitz ein, wird über zwei Reihen von Kupferwalzen hin und her geführt und verlässt den Dampfapparat durch denselben Schlitz, worauf es in Falten gelegt wird.

Der Apparat kann auch als Oxydationsraum zur Erzeugung von Anilinschwarz dienen.

Verdickungsmittel.

Um zu verhüten, dass die in der Zeugdruckerei zur Verwendung kommenden Farb- und Beizflüssigkeiten nach dem Aufdrucken auf das Gewebe, kapillaren Kräften folgend, auslaufen, bedient man sich gewisser Mittel zur Verdickung der Flüssigkeiten. Diese Verdickungsmittel bewirken, dass die Farb- und Beizflüssigkeiten nicht ausfliessen, sondern genau an der Stelle verbleiben, wo sie aufgetragen werden und ermöglichen somit ein gleichmässiges Drucken mit scharfen Konturen; es sind schleimige, nicht krystallisirende Substanzen, meist organischen Ursprunges; sie wirken nur mechanisch als Farbstoffüberträger.

Die Verdickungsmittel werden eingetheilt in

1. **Stärkehaltige Substanzen.** Stärke oder Amylum ist unlöslich in kaltem Wasser; in heissem Wasser quillt sie auf und bildet den Stärkekleister. Stärke bildet mit Tannin eine lockere Verbindung. Die Weizenstärke wird von allen Stärkearten am häufigsten als Verdickungsmittel benutzt, sie liefert den dicksten und haltbarsten Kleister. Die Reisstärke und die Kartoffelstärke werden weniger als Verdickungsmittel, sondern hauptsächlich als Appreturmittel verwendet. Auch Weizenmehl, dessen Hauptbestandtheile etwa 65 % Stärke und 10 % Kleber ausmachen, wird zu Kleister verkocht. Der Kleber verleiht dem Kleister Weichheit. Dextrin, je nachdem es durch Erhitzen von Stärke oder durch Behandlung von Stärke mit Säuren bereitet wird, auch Leiogom, British Gum, gebrannte Stärke, künstlicher Gummi genannt, findet als Verdickungs- und zum Theil auch als Appreturmittel Verwendung. Dextrin verdickt fünfmal weniger als Weizenstärke.

2. **Gummiarten.** Aus einigen zur Klasse der Acacien gehörigen Bäumen fliessen schleimige Bestandtheile aus, die unter dem Namen arabischer, Senegal- und indischer Gummi in den Handel kommen. Diese Sorten sind leicht in Wasser mit heller Farbe lös-

lich: sie werden daher auch schon ihres hohen Preises wegen nur zu ganz hellen Tönen verwendet. Traganth, das Erzeugniss des Strauches Astragalus, ist ein werthvolles Verdickungsmittel, das in kaltem Wasser wenig oder gar nicht löslich ist, in heissem Wasser aber enorm aufquillt: seine Verdickungsfähigkeit ist viermal stärker als die der Stärke.

Leinsamenschleim, Karragheenmoos und Algin sind weniger brauchbar.

3. **Albumin oder eiweisshaltige Substanzen.** Diese finden hauptsächlich beim Druck von Mineralfarben, seltener von organischen Farben, wie substantiven Farbstoffen etc., Verwendung. Das Eiweiss (Eialbumin) wird durch Trocknen des Eiweisses der Hühnereier bei möglichst niedriger Temperatur gewonnen. Das in den Handel gebrachte Produkt bildet durchsichtige bernsteinfarbige Täfelchen; zum Gebrauch wird es durch 24stündiges Einweichen in Wasser gelöst, wobei man wiederholt umrührt. Eiweiss ist in kaltem und lauwarmem Wasser löslich, in heissem Wasser und auf Zusatz von Mineralsäuren und Lösungen verschiedener Metallsalze gerinnt es und wird unlöslich. Blutalbumin, durch Eindampfen des Serums aus Ochsenblut etc. bei niedriger Temperatur in dunkelbraunen Schuppen erhalten, wird seiner dunklen Farbe wegen nur für dunkle Töne verwendet. Man hat versucht, es zu bleichen, ohne aber zu befriedigenden Resultaten gelangt zu sein. Caseïn oder Lactarin wird aus magerer Milch durch Behandlung mit Säuren, Filtriren und Trocknen des Niederschlages als gelblichweisses Pulver erhalten; es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkalien zu einer klebrigen Flüssigkeit. In der Zeugdruckerei wird es meistens in einer ammoniakalischen Lösung benutzt. Beim Trocknen und Dämpfen verflüchtigt sich das Ammoniak, während unlösliches Caseïn, die zugegebenen Farbsubstanzen umhüllend, auf der Faser zurückbleibt. Leider wird es aber schon durch Seifen wieder von der Faser entfernt.

4. **Leim oder Gelatine.** Diese Substanz entsteht beim Kochen von Hautabfällen, Knochen etc. mit Wasser; sie wird aus ihren Lösungen durch Gerbsäure niedergeschlagen, und der gebildete Niederschlag hat die Eigenschaft, Theerfarbstoffe anzuziehen. Der Leim wird weniger in der Zeugdruckerei, sondern hauptsächlich in der Appretur angewandt.

Die Druckmethoden.

Je nach der Natur des zu verwendenden Farbstoffes kommen verschiedene Methoden des Zeugdrucks zur Anwendung. Entsprechend der Eintheilung der Farbstoffe, wie sie bei der Besprechung der Anwendung der Farbstoffe in der Färberei weiter oben durchgeführt wurde, haben wir auch hier zu unterscheiden:

1. Die Anwendung der direktfärbenden Farbstoffe im Zeugdruck.
2. Die Anwendung der basischen Farbstoffe im Zeugdruck.
3. Die Anwendung der sauren Farbstoffe im Zeugdruck.
4. Die Anwendung der beizenfärbenden Farbstoffe im Zeugdruck.

5. Die Anwendung der auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarbstoffe im Zeugdruck.
6. Die Anwendung des Indigos im Zeugdruck.
7. Die Anwendung des Anilinschwarz im Zeugdruck.
8. Die Anwendung der auf der Faser erzeugten anorganischen Farben im Zeugdruck.

Mit den Farbstoffen ein und derselben Gruppe lassen sich in verschiedener Weise Druckmuster auf Geweben erhalten. Die naheliegendste Methode ist die des **direkten Druckes**, die darin besteht, dass der mit einem passenden Verdickungsmittel verdickte Farbstoff auf das Gewebe direkt an den Stellen aufgedruckt wird, welche gefärbt erscheinen sollen.

Man kann das Gewebe jedoch auch mit gewissen Substanzen bedrucken, die beim späteren Ausfärben des ganzen Stückes eine Aufnahme des Farbstoffes an den bedruckten Stellen verhindern, und erhält so ebenfalls gemusterte Zeuge: **Reservagedruck**.

Die Reserven lassen sich eintheilen in solche, die nur mechanisch, und in solche, die chemisch wirken.

Mechanische Reserven, wie Wachs, mit Terpentinöl und Harzen angerührter Pfeifenthon, Bleisulfat etc., verhindern das Eindringen des Farbstoffes oder Beizmittels überall dort gänzlich, wo sie aufgedruckt sind. Bedeckt man daher ein Gewebe mit mechanischen Reserven in bestimmten Mustern und färbt das Ganze mit Indigo aus, so erhält man nach dem Entfernen der Reserven ein weisses Muster auf blauem Grunde.

Chemische Reserven, wie Citronensäure oder citronensaures Natron (aus Citronensaft oder Citronensäure und Natronlauge), gehen mit dem Farbstoff oder der Beize, wie Thonerde oder Eisensalzen, eine lösliche Verbindung ein, die deren Fixirung auf der Faser verhindern. Es bleiben daher die mit der Reserve bedeckten Stellen weiss.

Eine dritte Methode besteht darin, dass das Gewebe zuerst gefärbt und nun mit chemischen Agentien, die im Stande sind, die aufgefärbten Farbstoffe zu zerstören, bedruckt wird: **Aetzdruck**.

Hiemit sind jedoch die Methoden zur Erzeugung von Druckmustern noch keineswegs erschöpft, wir werden die einzelnen Variationen bei der Besprechung der Farbstoffe der verschiedenen Klassen kennen lernen.

Anzuschliessen haben sich dann einige spezielle Druckmethoden: **Ueberdruck, Pflatschdruck** und **Albumindruck**.

Die Anwendung der direktfärbenden Farbstoffe im Zeugdruck.

Direkter Druck. Substantive, die Baumwolle direkt färbende Farbstoffe werden mit dem Verdickungsmittel und gewissen Substanzen, die das Aufziehen des Farbstoffes auf die Faser begünstigen, wie phosphorsaurem Natrium etc., ohne weiteren Zusatz aufgedruckt und dann durch einen Dämpfprozess befestigt.

Da die direktfärbenden Farbstoffe sich nicht durch besondere Waschechtheit auszeichnen, so haben diese Farbstoffe in der Zeugdruckerei nicht die Bedeutung, welche sie für die Färberei erlangt haben. Durch Zusatz von Albumin zur Druckfarbe können übrigens auch sie waschechter fixirt werden.

Reservagedruck. Das Reserviren der direktfärbenden Farbstoffe im Zeugdruck ist nicht üblich.

Aetzdruck. Weitaus die meisten direktfärbenden Farbstoffe lassen sich als Azofarbstoffe durch Zinnoxydulsalze oder Zinkstaub und Natriumbisulfit in farblose Reduktionsprodukte überführen. In der Druckerei verwendet man grösstentheils Zinnacetat, für dunklere und schwerer ätzbare Töne Zinnsalz, $SnCl_2$, oder Zinkstaub und Natriumbisulfit. Das mit substantiven Farbstoffen gefärbte Gewebe wird mit einer Aetzmasse bedruckt, die ausser der Verdickung das Reduktionsmittel, wie essigsaures Zinn oder Zinnsalz und Essigsäure, oder Zinkstaub und Natriumbisulfit enthält, dann einige Minuten ohne Druck gedämpft, gewaschen und getrocknet. Zu beachten ist, dass Zinnsalz bei längerem Dämpfen die Baumwollfaser angreift, und dass die überhaupt mit Zinn geätzten weissen Muster nach längerer Zeit häufig einen gelblichen Ton annehmen. Dieser letztere Uebelstand ist zwar nicht bei Verwendung des Zinkstaubes zu befürchten, jedoch hat der Zinkstaub wieder den Nachtheil, die Walzen, falls er nicht sorgfältig gesiebt ist, zu zerkratzen und sich leicht in die Gravüre einzusetzen.

Ausser den direkten Färbungen lassen sich auch die auf der Faser durch Diazotirung und Kuppelung mit passenden Entwicklern entwickelten Färbungen mit den genannten Reduktionsmitteln weissätzen. Beim Aetzen der unentwickelten Färbungen und nachträglicher Diazotirung und Entwickelung erhält man ein weniger gutes Weiss.

Zum **Buntätzen** der direkten Färbungen setzt man der aufzudruckenden Zinn- oder Zinkätze Farbstoffe zu, die durch Reduktionsmittel nicht angegriffen werden, sondern sich an den weiss geätzten Stellen beim Dämpfen festsetzen und so farbige Muster auf andersfarbigem Grunde erzeugen.

Die Anwendung der basischen Farbstoffe im Zeugdruck.

Direkter Druck unter Zusatz von Tannin. Die Fixation der basischen Theerfarbstoffe geschieht in der Weise, dass der Farbstoff mit Tannin, einem Ueberschuss von Essigsäure und dem Verdickungsmittel aufgedruckt und gedämpft wird. Die Essigsäure verhindert in Folge der Eigenschaft der Tanninlacke, in Essigsäure löslich zu sein, die Bildung eines Farblackes zwischen Farbstoff und Tannin vor dem Drucken. Wird nun aber durch das Dämpfen die Essigsäure verjagt, so treten die inzwischen in das Innere der Faser gewanderten Komponenten zu dem unlöslichen Farbstoff-Tanninlack zusammen. Die Tanninlacke sind aber auch in überschüssigem Tannin löslich, ein Umstand, der, falls wirklich mehr Tannin als erforderlich angewendet worden war, beim späteren Waschen einen Verlust von Farbstoff bedingen würde. Es ist daher erforderlich, das Zeug nach dem Dämpfen durch eine Brechweinsteinlösung zu nehmen. Das Antimonoxyd tritt in den Farblack ein und erhöht seine Unlöslichkeit. Nach erfolgtem Aufdrucke der Farbstoff-Tannin-Druckfarbe wird während 1 Stunde ohne Druck gedämpft, hierauf durch ein 70^0 warmes Brechweinsteinbad (3 bis 15 g auf 1 l) gezogen, gewaschen, gemalzt und 20 Minuten bei 30^0 geseift.

Tannindruck. Das Gewebe kann auch mit Tannin bedruckt, durch

Brechweinstein gezogen und mit basischen Farbstoffen in gewöhnlicher Weise gefärbt werden.

Reservagedruck. Das Gewebe wird mit einer möglichst viel Antimonsalz enthaltenden Reserve bedruckt, getrocknet, mit einem den basischen Farbstoff und Tannin enthaltenden Gemische überwalzt, „gepflatscht", getrocknet, 30 Minuten gedämpft, durch ein Brechweinsteinbad gezogen, mit heissem Wasser gewaschen und warm geseift.

Aetzdruck. Man hat hier zu unterscheiden zwischen dem Aetzen der Tannin-Antimongrundirung und dem Aetzen der fertigen Färbung.

Zum Aetzen der Tannin-Antimonbeize wird das gebeizte Zeug mit verdickter Natronlauge bedruckt, gedämpft, gewaschen, gesäuert, nochmals gewaschen und mit basischen Farbstoffen gefärbt. Zur Reinigung der schwach angefärbten weissen Muster wird nach dem Färben gewaschen, geseift und gechlort.

Die Aetzung der fertigen Färbung wird die auf Tannin-Brechweinsteinbeize erzeugte Färbung mit einem Gemische von Traubenzucker, Natronlauge und Verdickungsmittel bedruckt, 1 Minute gedämpft, gewaschen, gesäuert, nochmals gewaschen und getrocknet. Das Aetzen der Färbung kann auch mit chlorsaurem Natrium und Ferricyankalium geschehen; es wird nach dem Drucke dieser Aetze 1/4 bis 1 Stunde ohne Druck gedämpft, gewaschen und geseift.

Die Anwendung der sauren Farbstoffe im Zeugdruck.

Da die sauren Farbstoffe keine Affinität zu pflanzlichen Fasern zeigen, so finden sie in der Baumwolldruckerei fast gar keine Verwendung. Einige von ihnen, beispielsweise die Croceïne, werden unter Zusatz von essigsaurer Thonerde gedruckt. Die erhaltenen Lacke sind jedoch wenig seifenecht. Dagegen sind die sauren Farbstoffe in Folge ihrer leichten Fixirbarkeit auf thierischen Fasern die am meisten gebräuchlichen Farbstoffe der Woll- und Seidendruckerei.

Die Anwendung der beizenfärbenden Farbstoffe im Zeugdruck.

Direkter Druck unter Zusatz einer Beize. Die beizenfärbenden Farbstoffe werden zusammen mit basischen Metalloxydsalzen auf das Gewebe gedruckt. So wird beispielsweise Alizarin gemischt mit Aluminiumacetat und Verdickung auf mit Türkischrothöl präparirte baumwollene Gewebe gedruckt und gedämpft. Durch das Dämpfen entsteht in der Faser ein (unlösliches) basisches essigsaures Aluminiumoxyd-Alizarin, das später nach gänzlicher Verflüchtigung der Essigsäure als Alizarinaluminiumlack unlöslich zurückbleibt. Je nach der beigemischten Beize bilden sich verschiedene Töne.

Die beizenfärbenden Farbstoffe werden ebenfalls wie die basischen Farbstoffe und Albuminfarben in der Zeugdruckerei auch Dampffarben genannt, da erst durch das Dämpfen die Verbindung des Farbstoffes mit der Beize zu einem Farblacke und die Fixirung des letzteren auf der Faser herbeigeführt wird.

Als in der Druckerei in erster Linie zu verwendende Beizen sind Aluminium-, Chrom- und Eisensalze zu nennen; weniger häufig werden Zinn-, Kalk-, Magnesia-, Kobalt- und Nickelbeizen verwendet.

Die Verwendung der beizenfärbenden Farbstoffe im Zeugdruck

ist eine sehr ausgedehnte. Die Farbstoffe werden mit der passenden Beize unter Zusatz eines Verdickungsmittels und Essigsäure aufgedruckt; nach dem Druck wird gedämpft und gewaschen.

Beizendruck. Die mit verdickten Beizen in den gewünschten Mustern bedruckten weissen Stoffe werden nach dem Fixiren und Trocknen der Beizen im Farbbade eines beizenfärbenden Farbstoffes gefärbt. Hiebei nehmen naturgemäss nur die von der Beize bedeckten Stellen des Zeuges den Farbstoff auf, während die übrigen Theile ungefärbt bleiben.

In der Alizarinfärberei werden die Beizen Aluminiumacetat für Rosa und Roth, Eisenacetat für Violett und Schwarz, zusammen mit Verdickungsmitteln, etwas Olivenöl und Fuchsin (das letztere zum Sichtbarmachen der sonst farblosen Beizmasse) aufgedruckt, das Gewebe getrocknet und zur Verflüchtigung der Essigsäure bezw. zur Oxydation des Eisenoxyduls in der mit Dampf erfüllten Oxydationskammer verhängt und nach der Behandlung in einem Wasserglas-, Kuhkoth- und Kreidebade zur völligen Fixirung der Beize und Entfernung des aufgedruckten Verdickungsmittels vom Gewebe ausgefärbt. Das Färben geschieht mit Zusatz von Tannin, Kreide, Türkischrothöl und Leim bei einer Anfangstemperatur von 25° unter allmäliger Steigerung auf 75°. Nach dem Färben wird gewaschen und geseift.

Reservagedruck. Das Gewebe wird mit Citronensäure oder Weinsäure bedruckt, getrocknet und ein Gemisch der Beize und des Farbstoffes darüber gepflatscht; nach dem Dämpfen und Waschen erscheinen die bedruckten Stellen, an denen sich der Farblack nicht fixiren konnte, weiss.

Aetzdruck. Gebeizte Waaren werden an bestimmten Stellen zur Lösung und Entfernung der Metalloxydbeizen mit schwachen Säuren behandelt, die die Faser nicht angreifen, wie Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure. Beim späteren Ausfärben entstehen weisse Muster auf farbigem Grunde. Zum Aetzen der mit Chrombisulfit gebeizten und getrockneten Waare wird beispielsweise eine verdickte Aetze aus Citronensäure und Natriumbisulfat aufgedruckt; dann wird das Gewebe getrocknet, 2 Minuten im Mather & Platt'schen Dampfapparat gedämpft, gekreidet, gewaschen und mit Alizarinfarben unter Zusatz von Ammoniumacetat gefärbt.

Gefärbte Waaren werden an bestimmten Stellen zur Zerstörung des Farbstoffes mit oxydirenden Mitteln, wie Kaliumbichromat mit Schwefelsäure, rothem Blutlaugensalz und Mangansuperoxyd mit Natronlauge oder auch mit Chlor abgebenden Agentien behandelt.

Mit Thonerde oder Eisen gebeizte und gefärbte Waaren werden mit einer Aetze aus Citronensäure, Weinsäure und Verdickung bedruckt, getrocknet und durch eine Chlorkalkpassage gechlort. Hiebei werden die mit der Aetze bedruckten Stellen gebleicht.

Mit Chrom gebeizte und gefärbte Gewebe werden mit chlorsaurem oder bromsaurem Kalium oder mit rothem Blutlaugensalz bedruckt, getrocknet, längere Zeit gedämpft, dann gewaschen und geseift.

Die Anwendung der auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarbstoffe im Zeugdruck.

Das über die Erzeugung der unlöslichen Azofarbstoffe auf der Faser Gesagte gilt auch hier, nur dass zur Herstellung von Mustern im

Naphtoldruck das Gewebe zuerst mit Naphtol bedruckt und nun durch Passirung einer Diazolösung der unlösliche Azofarbstoff entwickelt wird, oder dass im

Diazodruck der ganze Baumwollstoff mit Naphtol präparirt und mit der verdickten Diazolösung bedruckt wird.

Reservagedruck. Das mit β-Naphtol und Traganthlösung (nicht Türkischrothöl) grundirte Gewebe wird mit Kaliumsulfit oder Zinnsalz bedruckt und einseitig mit der Diazolösung gepflatscht.

Aetzdruck. Das Aetzen der auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarbstoffe bietet gewisse Schwierigkeiten, die hauptsächlich darauf beruhen, dass die Farbstoffe in Folge ihrer Schwerlöslichkeit nur unvollständig von Aetzdrucken gelöst und in ungelöster Form von den Reduktionsmitteln daher auch nur unvollständig reduzirt werden.

Die Anwendung des Indigos im Zeugdruck.

Direkter Druck. Nach dem Verfahren von Schlieper und Baum wird der mit Natronlauge verriebene Indigo auf ein mit Traubenzucker präparirtes Zeug gedruckt und dieses dann getrocknet und gedämpft. Hiedurch wird der Indigo zu Indigweiss reduzirt, der nun als lösliches Produkt in die Faser eindringen kann. Nachdem hierauf das auf dem Gewebe haftende Aetznatron durch Waschen entfernt worden ist, wird das Indigweiss zu Indigblau oxydirt.

In neuerer Zeit ist das Indigosalz von Kalle für den direkten Druck empfohlen worden. Der Stoff wird mit dem in eine neutrale Verdickung eingerührten Indigosalz bedruckt, getrocknet und durch ein Natronlaugebad entwickelt. (Das Indigosalz ist die Natriumbisulfitverbindung des Orthonitrophenylmilchsäuremethylketons; durch Zusatz von Natronlauge wird sie in Indigo umgewandelt.)

Indophor der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird in gleicher Weise wie Indigosalz verwandt (Indoxylkarbonsäure).

Reservagedruck. Das Gewebe wird mit mechanischen Reserven, wie Pfeifenthon oder fetten Substanzen, bedruckt und dadurch beim Küpen das Eindringen der Indigweisslösung an den bedruckten Stellen verhütet. Oder man bedruckt das Gewebe vorher mit Kupfersulfat und färbt nun in der Indigoküpe aus; das in die Reserve eindringende Indigoweiss wird durch das Kupfersulfat oxydirt und schlägt sich oben auf der Reserve nieder, ohne in die Faser selbst eindringen zu können.

Aetzdruck. Chromatätze. Um auf dem bereits indigblau gefärbten Gewebe Weiss zu erzeugen, bedruckt man es mit Kaliumbichromat, Soda und einem Verdickungsmittel und passirt es nach dem Trocknen durch eine 50° warme Schwefelsäure von 15° Bé., die Oxalsäure gelöst enthält. Hiebei wird wahrscheinlich Chromsäure frei, und diese oxydirt nun das Indigblau zu löslichem Isatin, so dass das ursprüngliche Weiss auf jenen Stellen wieder erscheint, die von dem Aetzpapp bedeckt waren. War die Zerstörung des Indigblaus keine vollständige, so resultiren hellblaue Zeichnungen auf intensiver gefärbtem Grunde. Häufig kann der Zerstörungsprozess noch mit der Befestigung eines Metalloxyd verbunden werden, wenn dem Aetzpapp eine Beize zugesetzt wird, die an die Stelle des zerstörten Farbstoffes tritt und so das

Fundament für spätere Ausfärbungen giebt. Man kann der Chromatätze zum Buntätzen auch Albumin und Mineralfarben beimischen.

Chloratätze. Der geküpte Stoff wird mit einer Aetze aus chlorsaurem Natrium und rothem Blutlaugensalz bedruckt und gedämpft. Der Indigo wird hier ebenfalls durch Oxydation zerstört.

Alkalische Aetze. Man druckt auf das indigoblau gefärbte Gewebe eine Aetze aus rothem Blutlaugensalz und Magnesiumkarbonat auf und dämpft. Oder man druckt rothes Blutlaugensalz auf und passirt durch Natronlauge.

Die Anwendung des Anilinschwarz im Zeugdruck.

Direkter Druck. Die Anilinschwarzdruckfarbe enthält ausser dem Verdickungsmittel (meistens Stärke mit oder ohne Dextrin) ein Anilinsalz, Kalium- oder Natriumchlorat und eine Metallverbindung, wie Kupfersulfat, Schwefelkupfer, Rhodankupfer, Ammoniumbivanadat, unlösliche Chromate (Bleichromat), gelbes und rothes Blutlaugensalz. Die bedruckten Gewebe werden in Oxydationskammern oder Hängen, die durch Dampf erwärmt werden, in einer feuchten Atmosphäre bis zur Entwickelung des Anilinschwarzes verhängt. In neuerer Zeit wurde hier der oben abgebildete Apparat eingeführt, durch den die Waare mit einer Geschwindigkeit von 50 m in der Minute durchgeführt wird. Die Temperatur innerhalb des Oxydationsraumes beträgt 100°. Während dieser Zeit bildet sich in der mit der organischen Verbindung getränkten Faser der unlösliche Farbstoff.

Reservagedruck. Das Gewebe wird zur Erzeugung von Mustern auf Prud'homme'schem Anilinschwarz mit der Ferrocyananilinlösung geklotzt, getrocknet, mit einer Reserve aus Natriumacetat, Soda und Natriumbisulfit oder Zinkweiss bedruckt und in bekannter Weise durch Dämpfen entwickelt. Die alkalische Reserve verhindert die Bildung des Ferrocyananilinschwarz an den bedruckten Stellen. Man kann der Reserve auch basische und substantive Farbstoffe zusetzen und erhält so bunte Muster auf anilinschwarzem Grunde.

Weitere Reserven sind Thonerdenatron und Rhodanide.

Die Anwendung der auf der Faser erzeugten anorganischen Farben im Zeugdruck.

Direkter Druck. Zur Erzeugung von Chromgelb und Chromorange auf der Faser wird das Gewebe mit einer verdickten Lösung von essigsaurem Blei bedruckt, durch Ammoniak passirt und zur Entwickelung des Gelb mit einer Lösung von Kaliumbichromat behandelt; das Orange wird aus dem Gelb durch Behandlung mit heissem Kalkbade erzeugt. Auch durch gleichzeitigen Aufdruck der beiden Farbenkomponenten kann Chromgelb erhalten werden. Man druckt Bleiacetat und pastenförmigen chromsauren Baryt auf und dämpft. (Dampfchromgelb und Dampfchromorange.) Durch gleichzeitigen Aufdruck von Natriumacetat, Manganchlorür und Kaliumbichromat, und nachfolgendes Dämpfen werden Manganbisterdrucke erhalten.

Aetzdruck. Zum Aetzen des mit Manganbister gefärbten Gewebes wird dieses mit einer Aetze aus Zinnsalz und Citronensäure bedruckt;

nach längerer Einwirkung der Aetze in der Kälte ist die Reduktion beendet, und es wird durch ein Kreidebad passirt und gewaschen.

Der Ueberdruck.

Die bereits mit einem Muster versehene Waare wird nochmals auf der Druckmaschine mit einem zweiten oder mehreren Mustern überdruckt. Sollen die überdruckten Muster keine Farbe von dem zweiten Drucke aufnehmen, so sind sie mit einer Reserve für die Farbstoffe des Ueberdrucks zu versehen.

Der Pflatschdruck.

Der Pflatschdruck unterscheidet sich dadurch von dem Ueberdruck, dass das erste Druckmuster nicht mit einem zweiten Muster überdruckt, sondern mit einer über das ganze Gewebe verbreiteten hellen Farbe gepflatscht wird.

Auch hier sind die ursprünglichen Muster mit einer Reserve zu versehen, wenn sie von der Pflatschfarbe nicht nuancirt werden sollen.

Der Albumindruck.

Mineralfarben, wie Ultramarin, Chromorange, Chromgelb, Seignettegrün, Ocker, Russ etc. werden mit Eiweiss angerieben und auf das Gewebe gedruckt. Nach dem Drucken wird mässig gedämpft, wobei das Eiweiss koagulirt und den gefärbten Körper einschliesst, ihn so waschecht auf der Faser befestigend. Auch Theerfarbstoffe, wie Fuchsin, Eosin, die substantiven und basischen Farbstoffe etc. können auf ähnliche Weise mit Albumin gedruckt werden.

Der Wolldruck.

Direkter Druck. Auf der mit Chlor behandelten, „gechlorten“ Wolle lassen sich die Farbstoffe erheblich intensiver und schöner fixiren. Die Behandlung mit Chlor muss jedoch vorsichtig vorgenommen werden, da die Wolle bei einem Ueberschusse von Chlor leicht eine gelbe Farbe annimmt. Noch mehr wird die Aufnahmefähigkeit der Wolle gegenüber den Farbstoffen erhöht, wenn sie ausser mit Chlor auch mit Zinn präparirt wird.

Das Gewebe wird mit 3 bis 4° Bé. starker Lösung von zinnsaurem Natrium behandelt, einige Stunden liegen gelassen und hierauf durch ein Bad aus $^{2}/_{3}$ l Chlorkalklösung von 8° Bé. und 255 g Schwefelsäure von 66° Bé. auf 200 l Wasser gezogen.

Die hauptsächlichste Anwendung im Wolldruck, der jedoch bei weitem nicht die Wichtigkeit des Baumwolldrucks hat, finden die sauren Farbstoffe. Sie werden, passend verdickt, unter Zusatz von Essigsäure oder auch Weinsäure, Oxalsäure, Milchsäure und Schwefelsäure auf den gechlorten Stoff gedruckt und zwischen feuchten Mitläufern oder in feuchtem Dampf gedämpft.

Reservagedruck wird in der Wolldruckerei nur selten angewandt.

Aetzdruck. Da sich die sauren Wollfarbstoffe zum Theil mit Reduktionsmitteln wie Zinnsalz oder Zinkstaub und Natriumbisulfit ätzen lassen, so ist mit der Anwendung dieser Agentien ebenso wie

bei der Methode des Aetzens der substantiven Farbstoffe auf Baumwolle ein einfaches Mittel zur Erzeugung von Mustern auf dem Wege des Aetzens gegeben, das noch dadurch modifizirt werden kann, dass der Aetze Farbstoffe zugesetzt werden, die sich nach der Fortätzung des ursprünglichen Farbstoffes an dessen Stelle festsetzen.

Der Seidendruck.

Direkter Druck. Man verfährt hier ebenso wie im Wolldruck, nur ist das Chloren des Seidenstoffes nicht erforderlich. Das Dämpfen geschieht im trockenen Dampfe.

Reservagedruck. Die seidenen Gewebe werden mit Fettreserven bedruckt und ausgefärbt.

Aetzdruck. Die mit reduzirbaren Farbstoffen erhaltenen Färbungen werden mit Zinnsalz oder Zinkstaub und Natriumbisulfit bedruckt.

Literatur: Delmart, Echtfärberei der losen Wolle. Reichenberg 1891. — Dépierre, Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles. Paris 1892. — Duerr, Bleaching and Calico-Printing. London 1896. — Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation. Berlin 1888—1896. — Ganswindt, Handbuch der Färberei. Weimar 1889. — Garcon, La pratique du teinturier. Paris 1893—1897. — v. Georgievics, Technologie der Gespinnstfaser. Wien 1898. — v. Georgievics, Der Indigo. Wien 1892. — Guignet, Dommer et Grandmougin, Blanchiment. Paris 1892. — Herzfeld, Bleicherei, Wäscherei, Karbonisation. Berlin 1890. — Herzfeld, Bleichmittel, Beizen, Farbstoffe. Berlin 1889. — Herzfeld, Die Praxis der Färberei. Berlin 1893. — Hummel und Knecht, Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern. 2. Aufl. Berlin 1891. — Joclét, Woll- und Seidendruckerei. Wien 1879. — Kertész, Die Anilinfarbstoffe. Braunschweig 1888. — Kielmeyer, Die Entwickelung des Anilinschwarz. Leipzig 1893. — Knecht, Rawson u. Löwenthal, Handbuch der Färberei. Berlin 1895. — Lauber, Handbuch des Zeugdrucks. Moskau 1887—1898. — Lefêvre, Traité des matières colorantes organiques artificielles. Paris 1896. — Lehne, Tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Berlin 1893. — R. Meyer, Die Theerfarbstoffe (Handbuch der chemischen Technologie). Braunschweig 1897. — Möhlau, Organische Farbstoffe. Dresden 1890. — Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe. 3. Aufl. Berlin 1897. — Nölting, Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline. Mühlhausen 1889. — Nölting u. Lehne, Anilinschwarz. Berlin 1892. — Prud'homme, Teinture et impression. Paris (ohne Jahreszahl, ca. 1893). — Renard, Traité des matières colorantes du blanchiment et de la teinture du coton. Paris 1883. — Rothwell, Printing of textile fabrics. London 1897. — Sansone, Zeugdruck. Berlin 1890. — Schultz, Chemie des Steinkohlentheeres mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe. 2. Aufl. Braunschweig 1890. — Schultz u. Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe. 3. Aufl. 1897. — Schützenberger, Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei. Berlin 1873. — Schützenberger, Traité des matières colorantes comprenant leurs applications à la teinture et à impression. Paris 1867. — Seyewetz u. Sisley, Chimie des matières colorantes artificielles. Paris 1896. — Silbermann, Die Seide. Dresden 1898. — Soxhlet, Färberei der Baumwolle mit substantiven Farbstoffen. Stuttgart 1890. — Soxhlet, Anilinfärberei und -Druckerei auf Baumwolle. Wien 1890. — Stein, Bleicherei, Druckerei, Färberei. Braunschweig 1883. — Steinbeck, Bleichen und Färben der Seide und Halbseide. Berlin 1895. — Villon, Traité pratique des matières colorantes artificielles. Lyon 1893. — Vollbrecht, Färben der Strangseide. Dresden 1890. — Witt, Chemische Technologie der Gespinnstfasern. Braunschweig 1888—1891. — Wolff, Die Beizen. Wien 1885. — Zipser, Geräthe und Maschinen der Wäscherei, Bleicherei, Färberei und Druckerei. Wien 1894. — Zipser, Die textilen Rohmaterialien. Wien 1887.

Buntrock.

Gerberei.

Die Gerberei oder Lederbereitung hat die Aufgabe, die Thierhäute durch Behandeln mit Gerbmaterialien derartig zu verändern, dass sie nach dem Trocknen nicht mehr steif und hornig werden, sondern ein faseriges, geschmeidiges Gewebe bilden bezw. sich leicht in ein solches umwandeln lassen. Gleichzeitig erhalten die durch Anwendung von Gerbmaterialien „gar" gemachten, d. h. in Leder verwandelten Häute die Eigenschaft der Haltbarkeit, wie sie sonst nur die getrocknete, nicht die feuchte Haut besitzt.

Die Eigenschaften des Leders werden wesentlich durch die beim Gerben eingeschlagenen Methoden bestimmt. Im Wesentlichen unterscheidet man deren drei:

1. Loh- oder Rohgerberei — unter Anwendung von Gerbstoffen — ist das wichtigste Verfahren; es liefert Sohl-, Fahl-, Saffian-, Corduanleder etc.
2. Die Mineralgerberei verwendet Mineralstoffe (Alaun, Eisensalze etc.) zum Gerben; hieher gehört die Weissgerberei.
3. Die Sämischgerberei findet unter Anwendung von Oel statt und liefert das Sämisch- oder Waschleder.

Geschichtliches. Bereits im frühesten Alterthum fand eine Gerbung der Thierfelle statt, um sie geschmeidig und haltbar zu machen; vermuthlich bediente man sich hiezu des Einreibens mit Fett nach Art der Sämischgerberei. Auch die Lohgerberei ist sehr früh bekannt gewesen, da Angaben im Homer auf die Verwendung lohgarer Häute schliessen lassen. Nach Knapp ist die Bereitung des Leders vor 2000 Jahren schon im Wesentlichen in gleicher Weise betrieben worden wie jetzt.

Im Mittelalter war die Gerberei bei allen civilisirten Nationen bekannt; im Orient entwickelte sich das Gerben mit Galläpfeln und im Occident mit Eichenlohe, während die Saracenen sich des Alauns und Kochsalzes zum Gerben bedienten (Weissgerberei).

Von besonderen Lederarten wurden die feineren wie Saffiane früher ausschliesslich im Orient dargestellt, bis sie Ende des vorigen Jahrhunderts auch in Frankreich mit Erfolg bereitet wurden, von wo aus auch das Lackleder seine Verbreitung nach anderen Staaten fand. Das Glacéleder aus weissgegerbten Ziegen-, Lamm- und Schaffellen fand ebenfalls seinen Ausgangspunkt in Frankreich.

Während noch bis zum Ende des vorigen Jahrhunderts die Gerberei ein nur auf Erfahrung fussendes Gewerbe war, schafften Davy, Berzelius, Knapp, Reimer u. A. wissenschaftliche Grundlagen für diese Technik. Grosse Fortschritte bedingten die Einführung der Schnellgerberei, neuer Gerbmaterialien und maschinentechnischer Neuerungen.

Theorie. Die Haut der Thiere besteht aus drei physikalisch und chemisch verschiedenartigen Schichten:

a) Die Oberhaut (Epidermis) mit der Hornhaut und dem darunter liegenden Malpighi'schen Netz, welches für ihre Ergänzung wirksam ist; die Haarwurzeln rufen in der Hornhaut Vertiefungen hervor, die Narben genannt werden.

b) Die Lederhaut, das Corium, welche ebenfalls aus zwei Schichten besteht: der eigentlichen Lederhaut und einer darüber liegenden intermediären Schicht. Beide bestehen aus verästelten, kreuzweise über einander gelagerten Bündeln von Gewebefasern, die mehr oder weniger mit Flüssigkeit gefüllt sind. Ein eigenthümlicher, zwischen den Fasern der Lederhaut abgelagerter Eiweissstoff — Coriin — verkittet die Hautfasern in getrocknetem Zustand mit einander; dieser Eiweissstoff ist in Kalkwasser löslich, in Wasser nicht.

Die Lederhaut ist dicker als die anderen Hautschichten. Die Stärke, Geschmeidigkeit und Festigkeit derselben bestimmt den Werth des Leders.

c) Die Unterhaut (Fetthaut) besteht aus lockerem Bindegewebe, in welches Muskelfaser, Schweissdrüsen etc. eingelagert sind.

Derjenige Theil der Haut, auf welcher sich die Unterhaut befindet, wird Aasseite genannt.

Für die Lederbereitung findet nur die mittlere Hautschicht — das Corium — Verwendung.

Ueber die Vorgänge bei der Lederbereitung hat Knapp (1858) (s. Muspratt, Bd. III, 1185) folgende Theorie aufgestellt: Das Leder ist keine chemische Verbindung von Gerbstoff und Haut (oder Leimsubstanz), sondern besteht aus mehr oder weniger gut isolirten Fasern der Bindegewebssubstanz, die dadurch am Zusammenkleben beim Trocknen verhindert werden, dass zwischen ihnen Gerbstoff, Fett, Salze, Seife etc. abgelagert sind. Die erwähnten Fasern des Bindegewebes haben die Eigenschaft, die Gerbmaterialien auf sich niederzuschlagen, insbesonders nachdem ein Quellen der Haut (s. w. u.) stattgefunden hat.

Neuere Arbeiten — besonders von v. Schröder (D. 73. 256. 283) — bestätigen, dass es sich bei der Gerbstoffaufnahme durch die Blösse um einen physikalischen Prozess handelt. Die Haut ist im Stande, eine Maximalmenge Gerbstoff aufzunehmen; letzterer ist ihr in Lösungen von wachsendem Gehalt zuzuführen. Geringe Hautzersetzungen gehen mit dem eigentlichen Gerbprozess Hand in Hand (D. 74. 210).

Allgemeines Verhalten der Haut. Feuchte Haut zersetzt sich nach kurzer Zeit: sie fault. Wird sie dagegen mit Salz bestreut oder in starkes Salzwasser gelegt, so lässt sie sich im feuchten Zustand längere Zeit konserviren. Man rechnet auf eine gewöhnliche Ochsenhaut von 35 bis 40 kg ca. 4 bis 5 kg Salz, das auf die Aasseite der Haut gestreut wird. Neuerdings soll auch Glaubersalz mit Vortheil zum Konserviren benutzt werden.

Die allmälig getrocknete Haut kann sehr lange aufbewahrt werden; wenn sie dagegen bei zu starker Sonnenhitze getrocknet wird, so verliert sie an Festigkeit, und die Hautfasern lösen sich beim Weichen zu einer leimartigen Gallerte.

Beim Kochen der Haut mit Wasser verlieren die Bindegewebsfaser ihre Struktur und lösen sich zu Leim; in kaltem Wasser sind sie unlöslich.

Die Hautsorten, die man in der Gerberei verwendet, sind folgende:

a) Ochsen-, Kuh- und Büffelhäute. Erstere werden meist in gesalzenem und getrocknetem Zustand aus Südamerika, Indien etc. importirt (Wildhäute), während frische einheimische Ochsenhäute nur wenig Verwendung finden. Zu 100 kg Leder sind erforderlich:

185 kg frische Ochsenhäute,
150 kg gesalzene „
75 kg getrocknete „

Das Leder dient zu Schuhsohlen, Riemen, Satteln, Kofferbekleidungen etc. Am dicksten und derbsten sind Stier- und

Ochsenhäute; Kühe liefern weniger dichte Leder (Vacheleder), Kälber sehr biegsames Kalbkidleder.

b) Pferde-, Esel-, Mauleselhäute sind weniger dick und fest wie obige. Erstere liefern Sohlleder, Stiefeloberleder, Corduan etc.; letztere beide Chagrin etc.

c) Kalbfelle werden viel aus Indien, Südamerika, Russland etc. importirt und auf Stiefeloberleder etc. verarbeitet.

d) Schaf- und Lammfelle liefern Handschuh-, Schuhleder etc. Wegen der feinen Narben sind besonders die Felle von ganz jungen Lämmern geschätzt.

e) Ziegenfelle. Aus ihnen bereitet man schwarzes Maroquinleder (Corduan), Saffian etc.

f) Seehunds- oder Robbenfelle werden mit den Haaren gegerbt oder auf Leder verarbeitet.

g) Geringere Bedeutung besitzen Schweine-, Hunde-, Katzenfelle etc., Haifisch-, Schlangenhäute etc.

Die Dicke der Häute ist häufig auf der Mitte des Rückens doppelt so gross, als am Bauch. Von der Lederfabrikation ausge-

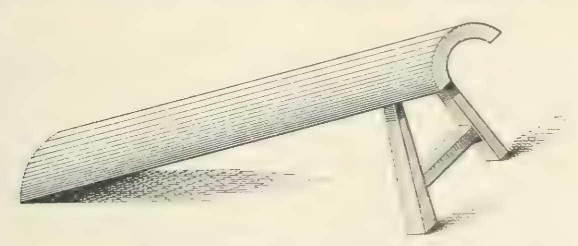


Fig. 55. Schabe- oder Streichbaum.

schlossen sind im Allgemeinen die Spitzen der Beine und des Kopfes, die Ohren etc. Dieselben finden in der Leimbereitung Verwendung.

Die Vorbereitung der Häute zum Gerben ist hier im Zusammenhang zu besprechen, da sie bei den verschiedensten Gerbverfahren nicht wesentlich abweicht.

Die Einzeloperationen sind:

1. Das Einweichen.
2. Das Lockern der Haut und Enthaaren:
   a) durch Schwitzen,
   b) durch Kalken,
   c) durch Behandeln mit Schwefelnatrium etc.
3. Das Schwellen.

1. Die frischen Häute werden nach Entfernung der Hörner, Klauen etc. mehrere Stunden in Wasser eingeweicht, wobei Schmutz, Blut etc. fortgespült werden.

Getrocknete Häute müssen wesentlich längere Zeit — bis zu 60 Stunden — im Wasser liegen, bis das Salz entfernt ist und sie genügend weich geworden sind.

Mechanisches Behandeln durch Strecken, Walzen etc. fördert den Weichprozess.

Nach hinlänglichem Weichen kommen die Häute — mit den Narben nach unten — auf den Schabe- oder Streichbaum (Fig. 55)

und werden hier mit dem Schabe- oder Bestossmesser (Fig. 56) ausgestrichen, wobei die anhängenden Fett- und Fleischtheile entfernt und das Wasser ausgepresst wird; die Faserbündel werden gleichzeitig aus einander gezogen. Neuerdings wird diese Arbeit durch Maschinen ausgeführt.

2. Lockern der Haut und Enthaaren. Ein Lockern der Epidermis findet statt, damit sie leicht nebst den eingebetteten Haaren entfernt werden kann. Folgende Methoden sind in Anwendung:

a) Das Schwitzen der Häute. Dasselbe findet vorzugsweise bei frischen Häuten statt und beruht auf einem Fäulnissprozess unter Entwickelung von Ammoniak, wobei eine Schwellung der Bindegewebesubstanz erfolgt.

Das Verfahren bedarf sorgsamer Kontrole, da sonst eine zu weitgehende Fäulniss unter Zerstörung der Lederhaut eintritt.

Man arbeitet entweder ohne oder mit künstlicher Erwärmung. Im ersteren Fall werden die Häute mit der Fleischseite nach innen zusammengeschlagen und in eine Grube oder einen Kasten gelegt; früher häufte man sie auch zusammen und bedeckte sie mit Stalldünger.

Die künstliche Erwärmung erfolgt unter Anwendung von Rauch oder Dampf. Hiezu werden die vorbereiteten Häute in einer Kammer aufgehängt, in welcher man ein Feuer anmacht, das im Glimmen erhalten wird. Das Dampfschwitzen erfolgt in luftdichten Behältern mit doppeltem Boden, in den man Dampf eintreten lässt, so dass die Temperatur auf 20 bis 26° erhalten bleibt.

Einen Vortheil gegenüber dem oben erwähnten Verfahren bietet das kalte Schwitzen, da der Gewichtsverlust nur ca. 6%, d. h. halb so gross als bei anderen Schwitzmethoden ist. Die Häute werden in einem gut ventilirten Raum, dessen Luft ständig durch Wasser feucht gehalten wird und nicht über 14° steigen darf, frei schwebend aufgehängt. Nach 6 bis 12 Tagen ist bei Innehaltung einer Temperatur von 6 bis 10° die Haut durch einen bei niederer Temperatur verlaufenden Prozess hinlänglich vorbereitet, dass die Epidermis mit den Haaren sich entfernen lässt.

b) Das Kalken findet durch Einlegen der Häute in Kalkmilch statt. Man rechnet auf 100 kg Felle ca. 1 hl gebrannten Kalk; aus letzterem stellt man drei Quantitäten Kalkmilch (Aescher) her, und zwar verwendet man für die erste ca. 1/5, für die zweite 1/3 und für die letzte Portion Kalkmilch 1/2 der Kalkmenge. Die Häute werden zuerst in den am wenigsten konzentrirten Aescher gebracht; nach 6 bis 8 Tagen kommen sie in die stärkeren Aescher, bis sich die Haare abziehen lassen. Je nachdem die Häute schwerer oder leichter sind, dauert der Vorgang 2 bis 3 Wochen, event. noch länger.

Der überschüssige Kalk kann aus den Häuten nicht durch einfaches Waschen mit Wasser entfernt werden. Man weichte daher früher die aus dem Aescher genommenen und gewaschenen Häute in Kothbäder (Kothbeizen) mehrere Tage ein. Jetzt entkalkt man meist im Schwellbade (s. w. u.).

Ein Ersatz des Kalkes findet in den verschärften Aeschern durch Aetzkali resp. Holzasche und Kalk statt. Früher ver-

wendete man auch den Gas- oder Grünkalk, wie er bei der Gasreinigung erhalten wurde.

c) Enthaaren mit Schwefelnatrium, Rhusma etc.

α) Das Schwefelnatrium findet zum Lockern der Haut resp. zum Enthaaren immer weitgehendere Verbreitung, da der Prozess rasch verläuft und die Gefahr für Beschädigung der Lederhaut geringer als bei der obigen Methode ist.

Man legt die eingeweichten Häute in eine 1%ige Lösung des Salzes; sie verbleibt darin 4—5 Tage. Beim Begiessen der Häute mit konzentrirteren Lösungen beläuft sich die Einwirkungszeit auf nur wenige Stunden.

β) Schwefelcalcium und Calciumsulfhydrat wirken ebenfalls energisch auf die Haut ein. Man verwendet sie in der Form des Rhusma, einer Mischung von 9 Thln. Kalk und 1 Thl. Operment (Schwefelarsen).

γ) Von anderen Enthaarungsmitteln seien erwähnt:

Kaliumaluminat, Ammoniumsulfit, Pottasche mit Zusatz von Kaliumpermanganat.

Sehr dünne und kleine Häute werden mit dem Enthaarungsmittel bestrichen.

Bei ungeschorenen Schaf- und Hammelfellen ist die Enthaarung derart vorzunehmen, dass die Wolle nicht leidet, also nicht mit Kalk in Berührung kommt. Hiezu dient das Anschwöden. Hiebei wird die Fleischseite mit Kalkbrei bestrichen, und je zwei Vliesse werden mit der Fleischseite nach innen zusammengepackt, worauf man sie so lange in einem Behälter liegen lässt, bis sich die Wolle ausraufen lässt.

Blösse. Die von Oberhaut und Fleischhaut befreite Lederhaut heisst Blösse. Man bereitet sie, indem man die durch Schwitzen, Kalken etc. vorbereitete Haut zunächst tüchtig im Walkrad bearbeitet und dann auf dem Schabebaum mit dem Schabemesser von Epidermis und Haaren befreit, abpält.

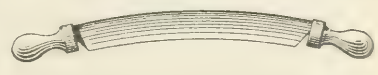


Fig. 56. Schabemesser.

Hierauf wird sie wieder gewässert, abermals — doch mit den Narben nach unten — auf den Schabebaum geschlagen und mit dem Scheer- oder Firmeisen völlig von der Fleischhaut befreit.

Unter Umständen findet noch ein Glätten der Narbenseite der Haut statt.

Ueber Maschinen zum Enthaaren vergl. Muspratt (Bd. III, S. 1267).

Die abfallenden Haare werden gewaschen und getrocknet; sie werden in der Filzfabrikation verwendet. Die Fleischtheile übernehmen die Leimfabriken.

Das Schwellen der Blösse findet statt, um event. vorhandenen Kalk aus der enthaarten Haut zu lösen, und das Bindegewebe durch Trennung der zusammengekitteten Faserstränge soweit zu lockern, dass das Gerbmaterial möglichst leicht und gleichmässig aufgenommen werden kann.

Der Grad der Schwellung ist von der Art des gewünschten Leders abhängig: Riemenleder wird weniger stark geschwellt wie Oberleder; Sohlleder nur so weit, dass die einzelnen Faserstränge isolirt

sind, während im anderen Fall auch ein Schwellen der Faser selbst erwünscht ist. Zu weit getrieben ist der Prozess, wenn schon die feineren Fasern gelöst sind und die gröberen mit einander verschmolzen erscheinen; die Haltbarkeit des Leders ist alsdann wesentlich beeinträchtigt, obwohl das Leder dick erscheint. Das Schwellen ist besonders dort von Nöthen, wo die Enthaarung nicht durch Kalk etc. erfolgt ist, wie beim Schwitzverfahren, und die daher noch das Bindemittel für die einzelnen Faserstränge (Coriin) enthalten; dagegen sind die im Kalkäscher behandelten Häute meist schon hinlänglich genug geschwellt; die Säure des Schwellbades soll nur den überschüssigen Kalk entfernen.

Von Schwellbädern zu erwähnen sind:

a) Weisse Schwellbeize, ein in saurer Gährung befindlicher Aufguss von Gerstenschrot, Weizenkleie etc., der wesentlich durch seinen Gehalt an Milchsäure wirkt. Man bereitet diese Beize, indem man Gerstenschrot (ca. die Hälfte vom Gewicht der trockenen Haut) mit Wasser anrührt, Sauerteig zusetzt und dann mittelst warmem Wasser die Temperatur auf 50° bringt. Durch Einhalten dieser Temperatur für einige Zeit ruft man eine Milchsäuregährung hervor, während gleichzeitig auch Buttersäure, Essigsäure etc. entstehen; der Gehalt der Flüssigkeit an Milchsäure kann 2% nicht übersteigen, da die Milchsäurebakterien in höherprozentigen Lösungen nicht vegetiren können.

Aus der mit der Schwellbeize gefüllten Grube werden die Häute täglich in eine andere Grube mit Beize umgefüllt, und zwar so, dass die Häute, die oben lagen, nach unten gelegt werden.

Aus dem Grad der erlangten Elasticität ersieht der Gerber, ob der Schwellprozess beendet ist.

b) Die rothe Schwellbeize stellt einen Auszug gebrauchter Lohe dar; sie wirkt durch ihren Gehalt an Essigsäure, Milchsäure etc. Man wendet sie in allmälig steigender Konzentration an.

Zuweilen setzt man der weissen Schwellbeize Lohextrakt hinzu, um eine der Säure entgegengesetzte Wirkung auszuüben: der Gerbstoff zieht die Fasern zusammen, während die Säure sie aufquillt; das Resultat dieser beiden Einflüsse auf die Faser ist eine möglichst grosse Isolirung derselben, ohne dass die Festigkeit leidet.

c) Das Schwellen mit Schwefelsäure, von der 1 Thl. auf 1000 bis 1500 Thle. Wasser kommt, wird vielfach in England ausgeführt, während man es in Deutschland verwirft. Die Häute schwellen in dieser Lösung nach 24 Stunden schon auf das doppelte Volumen an.

d) Andersen's Verfahren (D. 210. 397) beruht auf ganz neuen Beobachtungen: die Enthaarung soll mit Kohle erfolgen; hiebei soll der von der Kohle absorbirte Sauerstoff die Haut soweit lockern, dass sich die Haare leicht entfernen lassen; nach 4—5 Tagen liess sich ein Kalbfell, das in einer Mischung von Holzkohle und Wasser lag, völlig enthaaren. Da jedoch eine Schwellung nicht eintritt, so müssen die Häute vorher in milde Kalkmilch gehängt werden. Das spätere Behandeln mit Wasser soll auch den Kalk unschädlich machen, so dass eine Neutralisation mit Säure nicht erforderlich ist. Ueber die Brauchbarkeit des Verfahrens sind noch weitere Erfahrungen zu sammeln.

Gerbmethoden.

1. Lohgerberei.

Die Bildung des Leders bei der Lohgerberei beruht, wie oben nach der Knapp'schen Theorie ausgeführt, wesentlich auf der Aufnahme der in den Gerbmaterialien enthaltenen Gerbsäure durch die Häute. Daneben spielen noch andere Körper eine Rolle, insbesondere die Phlobaphen-Gerbsäureanhydride, die sich beim Gerben ebenfalls zwischen den Hautfasern ablagern und reichlich im Leder vorhanden sind; ferner die Extraktivstoffe, die ein verschiedenartiges Verhalten der Gerbstoffextrakte von gleichem Gerbstoffgehalt bedingen. Bemerkenswerth ist besonders das abweichende Verhalten der Eichenrinden- gegenüber der Eichenholzextrakte; dasselbe ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass erstere vergährbare Substanzen enthalten, die organische Säuren bilden und dadurch die Durchgerbung erleichtern, während in den Holzextrakten diese säurebildenden Stoffe fehlen.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass auch Harz und harzartige Stoffe — nach Versuchen von Muntz und Schön — von der Haut aufgenommen werden.

A. Gerbstoffe.

a) Gerbsäuren.

Als Gerbsäure bezeichnet man eine Gruppe verschiedenartiger, im Pflanzenreich vorkommender Säuren, denen folgende gemeinsame Eigenschaften zukommen:

Sie krystallisiren nicht; haben einen zusammenziehenden Geschmack; geben mit Eisenoxydsalzen gefärbte Niederschläge; geben mit Leim- und Alkaloidlösungen amorphe Fällungen und werden durch das Corium (Blösse) ihren Lösungen völlig entzogen.

Wagner (Fr. 5. 1) unterscheidet:

Pathologische und physiologische Gerbsäuren. Erstere finden sich in pathologischen Gebilden der Species Rhus und Quercus (in Galläpfeln, Knoppern etc.), die letztere dagegen sind Produkte der normalen Pflanzenthätigkeit (in Eichenrinden etc.).

Die pathologischen Gerbsäuren sollen nicht geeignet sein, Corium in ein widerstandsfähiges Leder zu verwandeln[1]). Durch verdünnte Säuren und Fermente zerfällt sie in Gallussäure (Trioxybenzoësäure, $C_6H_2(OH)_3CO_2H$); bei der trockenen Destillation entsteht Pyrogallol (Trioxybenzol, $C_6H_3(OH)_3$).

Die physiologischen Gerbsäuren liefern beim Behandeln mit verdünnter Säure keine Gallussäure; bei der trockenen Destillation entsteht Brenzcatechin (Dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$).

Je nachdem die physiologischen Gerbsäuren durch Brom aus ihrer wässerigen Lösung gefällt werden oder nicht, unterscheidet Böttinger (A. 240. 330) zwei Unterabtheilungen derselben:

α) Gerbsäure aus der Rinde von Eichen, Fichten, Hemlocktanne, Kastanie etc.

β) Sumachgerbsäure, Eichenholzgerbsäure etc.

Die wichtigsten Gerbsäuren sind nachstehend aufgezählt, wobei bemerkt sei, dass der Mangel an Krystallisationsfähigkeit und die leichte Veränderlichkeit dieser Säuren die exakte Feststellung ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften sehr erschwert.

1. Eichenrindengerbsäure, $C_{17}H_{16}O_9$ (Etti [B. 17. 1820; 22. R. 753]); $C_{14}H_{14}O_7$ (Löwe [Fr. 20. 208]); $C_{19}H_{16}O_{10}$ (Böttinger [A. 263. 120]).

Zur Darstellung wird die pulverisirte Eichenrinde mit schwachem Weingeist

---

[1]) Neuere Beobachtungen widersprechen dem, vergl. Heinzerling (l. c.).

extrahirt; die Lösung wird mit soviel Aether versetzt, dass ein kleiner Theil ungelöst bleibt und dann mit Essigäther ausgeschüttelt. Das nach Entfernen des Essigäthers erhaltene Pulver wird durch Extrahiren mit Aether von Harz- und Gallussäure befreit und hierauf die Eichenrindengerbsäure vom Phlobaphen[1]) durch ein Gemisch von Essigäther und Aether getrennt, in welchem letztere unlöslich ist.

Die Säure bildet ein rothes Pulver, das über 130° in das Anhydrid übergeht und sich in ca. 200 Thln. Wasser löst. Verdünnter Weingeist löst sie leicht, reiner Aether schwer. Wie Etti nachwies, ist sie kein Glycosid, spaltet also nicht mit verdünnter Säure etc. Traubenzucker ab.

2. Eichengerbsäure, Quercinsäure, $C_{15}H_{12}O_9 + 9H_2O$, ist im käuflichen Eichenholzextrakt vorhanden und wird als Digallussäuremethyläther aufgefasst.

In dem Verhalten der Bromsubstitutionsprodukte liegt ein Unterschied gegenüber der obigen Säure.

3. Galläpfelgerbsäure, Tannin, ist noch nicht in reinem Zustand dargestellt worden; sie enthält wahrscheinlich das Anhydrid der Gallussäure (Digallussäure):

$$2\,C_6H_2(OH)_3 . CO_2H = H_2O + C_{14}H_{10}O_9$$

nebst Glykosiden der Gallussäure und Digallussäure.

Man erhält sie aus Galläpfeln, indem man dieselben im pulverisirten Zustand mit Wasser und Aether behandelt und die wässerige Schicht eindampft und nochmals mit denselben Lösungsmitteln versetzt. Die wässerige Lösung, zur Trockne gedampft, liefert die reine Säure.

Dieselbe ist eine amorphe, fast farblose Masse, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst und im trockenen Zustand in Wasser nahezu unlöslich ist. Thierische Haut (Blösse) entzieht der wässerigen Lösung das Tannin fast völlig. An der Luft nimmt sie reichlich Sauerstoff auf, entwickelt Kohlensäure und enthält schliesslich nur Gallussäure. Durch Einwirkung von Hefe oder einem in den Galläpfeln enthaltenen Ferment tritt diese Umwandelung noch schneller ein.

Auf neuere Arbeiten über die Konstitution der Gerbsäure von Schiff (Chem. C. **1896**. 865) sei verwiesen.

Die gerbstoffhaltigen Rohstoffe und Extrakte.

Den Gehalt der wichtigsten Gerbmaterialien an Gerbstoff zeigt nachstehende Zusammenstellung:

	%		%
Chinesische Galläpfel	70—77	Geringe Spiegelrinde	7—9
Asiatische Galläpfel	55—60	Geputzte alte Eichenrinde	8—10
Südeuropäische Galläpfel	25—30	Ungeputzte alte Eichenrinde	5—8
Catechu	40—50	Schwarzerlenrinde	8—15
Valonea	40—45	Junge Weidenrinde	8—12
Knoppern	30—45		(2—5)
Divi-Divi	30—40	Fichtenrinde von jungen (30 bis	
Mimosarinden (Australien)	30	60jähr.) Bäumen	8—10
Manglerinden (Südamerika)	23—33	Desgl. von älteren (60—100jähr.)	
Monesiarinden (Brasilien)	30	Bäumen	6—7
Curtidorrinden (Südamerika)	20—24	Lärchenrinde	6—8
Persearinde (Chile)	17—18	Tannenrinde	4—8
Sumach (Schmack)	12—18	Birkenrinde	3—5
Beste Eichenspiegelrinde	16—20	Ulmenrinde	4—5
Gute Spiegelrinde	12—15	Buchenrinde	3—4
Mittlere Spiegelrinde	10—12	Rosskastanienrinde	2—3

[1]) Phlobaphene sind wasserunlösliche, braune Anhydrite der Gerbsäure, die sich in den Rinden vorfinden und theilweise in Gerbsäurelösungen lösen, indem sie die braune Farbe der Extrakte bedingen. Wird Blösse in die Gerbstofflösung gebracht, so entzieht sie ihr den Gerbstoff und die Phlobaphene scheiden sich auf der Blösse ab, der sie eine braune Farbe verleihen. Böttinger sah im Phlobaphen das eigentliche gerbende Princip, während die Gerbsäure nur dessen Aufnahme von der Blösse vermittle, eine Annahme, die nicht mehr aufrecht zu erhalten ist.

a) Rinden.

1. Eichenrinde, Eichenlohe. Eins der verbreitetsten Gerbmittel ist die Eichenrinde, mit deren Hülfe sich leicht ein haltbares Leder bereiten lässt[1]).

In Deutschland verwendet man meist die Rinde von Quercus robur und Q. pedunculata. Als White-Chestnutoak-Rinde wird die Rinde von Q. prinus nach Europa importirt.

Man hat bei der Rinde zu unterscheiden:

a) Oberhaut oder Epidermis,

b) äussere Rindenschicht,

c) innere Rindenschicht.

Die Epidermis ist frei von Gerbstoff und bildet früher oder später die Borkschicht, die eine beträchtliche Dicke annimmt und dann Borke heisst.

Die äussere Rindenschicht ist die eigentliche Trägerin des Gerbstoffs und besteht aus dickwandigen Zellen, die mit Saft gefüllt sind.

Dagegen ist die innere Rindenschicht fast frei von Gerbstoff, enthält aber Zucker, Gummi etc.

Da der Gerbstoffgehalt am höchsten ist, wenn der Baum im kräftigsten Wuchs steht, so wird derselbe bereits im 15. bis 20. Jahre gefällt und liefert dann die Spiegelrinde, die frei von Borke ist, während aus älteren Bäumen die im Allgemeinen weniger geschätzte Altholzrinde erhalten wird. Der Gerbstoffgehalt in ersterer wächst bis 16 bis 20%, ist jedoch im Mittel nur 12%; Altholzrinde enthält dagegen nur 8 bis 10%. Am grössten ist der Gerbstoff am Fussende des Baumes und fällt allmälig nach oben ab. In der Astrinde ist weniger Gerbstoff als in der Stammrinde vorhanden und zwar um so weniger, je dünner sie sind.

Wird die trockene Rinde trocken gelagert, so verändert sich der Gerbstoffgehalt nicht.

Bereitung der Lohe. Um die Rinde vom Baum zu entfernen, werden zunächst in ca. 1 m Entfernung Querstreifen eingeschnitten, worauf nach Vornahme beliebiger Querschnitte das Abschälen stattfinden kann. Die Rindenstücke werden an schattigen Orten sorgsam getrocknet und dann zu grösseren Haufen zusammengelegt.

Man schält gewöhnlich im Juni während des stärksten Saftflusses, da sich dann die Rinde am leichtesten vom Holz trennen lässt. Um die Bäume auch zu beliebiger anderer Zeit im getrockneten Zustand schälen zu können, ist von J. Maître (D. 186. 77; 210. 394) ein Apparat konstruirt worden, in welchem die fest am Holz klebende Rinde durch Wasserdampf so erweicht wird, dass sie sich leicht entfernen lässt. Zu dem Ende kommt der Baum in einen dicht verschlossenen Kasten und wird hier 1/2 bis 3/4 Stunde mit gespanntem Wasserdampf erhitzt; das entstehende Kondenswasser führt nur wenig Gerbstoff fort.

Die Zerfaserung der Rinde behufs leichter Auslaugung des Gerbstoffes findet in Desintegratoren, Steinmühlen, Glockenmühlen etc. statt, nachdem zuvor eine gröbliche Zerkleinerung mittelst Häckselladen oder Lohschneider vorgenommen ist. Auch Stein-

---

[1]) In Deutschland werden jährlich ca. 800000 cbm Lohe bereitet; hiermit wird nur ca. 1/4 des Bedarfs gedeckt.

lohmühlen werden zur Lohebereitung verwendet und liefern ein sehr lockeres und wolliges Fabrikat; von den Getreidemühlen unterscheiden sie sich durch die Art der Schärfe und des Hauschlags der Steine. (Ueber die Zerkleinerungsvorrichtungen vergl. auch Muspratt, Bd. III, 1230.)

Die Zerkleinerung der weiter unten erwähnten Wurzeln ist im Wesentlichen dieselbe.

2. Nächst der Eichenrinde hat die Fichtenrinde für Deutschland, Oesterreich, die Ostseeprovinzen etc. am meisten Bedeutung. Sie fällt in grossen Mengen als Nebenprodukt der Cellulosefabriken ab. Der Fichtengerbstoff stellt sich wesentlich billiger als derjenige aus Eiche, doch dauert die Gährung längere Zeit, da der Fichtengerbstoff nur schwer in die Haut eindringt; das erhaltene Leder steht dem aus Eichenlohe nicht nach; besonders stellt man schweres Unterleder mit Fichtenlohe dar.

3. Hemlock-Tannenrinde wird viel in Amerika verwendet, wo sie die Eichenrinde ersetzt. Das Leder ist weniger werthvoll als das mit Eichenlohe gegerbte. Der Rindenextrakt wird als amerikanisches Tanninextrakt in den Handel gebracht; derselbe enthält 14% Gerbsäure und 61% Wasser.

4. Curtidorrinde werden im Handel verschiedenartige Gerbmaterialien genannt. Das eine ist offenbar mit der Chinarinde von Truxillo identisch und enthält bis zu 24% Gerbstoff. Das andere enthält nur ca. 11% Gerbstoff und wird von Weinmannia glabra abgeleitet.

5. Weidenrinde wird in Nordeuropa für sich oder mit Eichenrinde zusammen verwendet. In Dänemark und Schweden stellt man die bekannten Handschuhleder damit her; in Russland bereitet man daraus häufig Juchtenleder, indem man das Leder mit Birkenrindenöl imprägnirt.

6. Birkenrinde verwendet man in Russland zur Juchtenlederfabrikation; sie enthält ca. 5% Gerbstoff.

7. Italienische Pappelrinde liefert ein hellbraunes, nach Juchten riechendes Leder.

8. Ulmenrinde wird in Norwegen zur Herstellung des bekannten Handschuhleders benutzt.

9. Wallnussrinde liefert ein sehr weiches Leder.

10. Lärchenrinde verwendet man in England und Irland zum Gerben von Schafleder.

11. Terminaliarinden weisen zum Theil den höchsten Gerbstoffgehalt (34%) auf.

b) Hölzer.

1. Quebrachoholz — von Quebracho colorado (Santiago) — wird jetzt viel in Deutschland zumal zum Gerben von Oberleder benutzt. Zweckmässig wird es mit Fichtenrinde kombinirt. Das Holz enthält 16 bis 20% Gerbsäure, wovon ca. 50% in kaltem und 50% in heissem Wasser löslich sind. Man bringt es meist in Form des Extraktes (vergl. u.) in den Handel.

2. Holz der Muskito- und Lebenseiche wird viel in Amerika zum Gerben verwendet.

3. Kastanienholz wird namentlich in Frankreich benutzt.

c) Blätter, Zweige, Kräuter, Wurzeln, Gallen.

1. Sumach (Schmack), Blätter, Zweige von Rhus-Arten.

2. Mangle (Mango), Blätter, Früchte etc. von Laguncularia racemosa; der Gerbstoffgehalt ist 17 bis 25%.

3. Valonea (Ackerdoppen), Deckblätter der Früchte einiger Eichenarten.

4. Quebrachoblätter enthalten ca. 27% Gerbstoff.

5. Divi-Divi (Libi-Divi), Früchte von Caesalpinia coriaria.

6. Myrobalanen, Früchte von Terminalia chebula.

7. Bablah sind Früchte von Acacia-Arten.

8. Algarobilla sind Früchte (Schoten) von Balsamocarpum brevifolium (Chili), die 40 bis 50% Gerbstoff enthalten. Es soll zum Nachgerben verwendet werden, namentlich von Rossleder und als Zusatz zur Lohbrühe bei der Oberlederbereitung.

9. Ratanhiawurzel aus Peru, ist sehr gerbstoffreich.

10. Canaigre ist die in Amerika viel benutzte Wurzel von Rumex hymenosepalium, die ca. 40% Gerbsäure enthält.

11. Gallen und Knoppern, krankhafte Auswüchse an verschiedenen Eichenarten, die durch Ablagern von Gallwespeneiern entstehen.

Extrakte.

a) Importirte:

1. Catechu ist der in Indien bereitete Extrakt des Holzes von Acacia Catecha.

Ziegler (D. R. P. 36472) behandelt denselben mit kaltem Wasser, wobei die für Gerbzwecke nutzbare Catechugerbsäure in Lösung geht, während das für die Färberei verwendete Catechin zurückbleibt. 1 Thl. der eingedampften Flüssigkeit soll 10 Thle. beste Eichenrinde ersetzen.

2. Gambir ist der Extrakt von Stengeln und Blättern von Nauclea Gambir oder Uncaria Gambir, die insbesondere auf Sumatra und Bintang (nahe Singapore) gezogen werden. Die Pflanzentheile werden jährlich 2—4 Mal abgebrochen und 5—6 Stunden mit Wasser ausgekocht; der Extrakt wird zur Syrupdicke eingedampft und in Tröge etc. gegossen, wo er beim Erkalten erstarrt. Hierauf zerschneidet man die feste Masse in Würfel oder Scheiben, die getrocknet werden. Um dem Gambir grössere Festigkeit zu verleihen, mischt man ihm in Sumatra und Bintang Sagostärke bei.

Der Gambir in Würfel ist meist braun, innen gelblich; in frischem Zustand ist er weiss. Sein Werth wird durch den Gehalt an Catechugerbsäure und Catechin bestimmt.

3. Als Kino werden mehrere Rindenextrakte in den Handel gebracht und zwar:

α) Amboina- (Pterocarpus-) Kino an der Malabarküste gewonnen. Er enthält hauptsächlich Kinoroth ($C_{28}H_{22}O_{11}$) nebst wenig Kinoin (Gallussäurebrenzcatechinmethyläther$=C_{14}H_{12}O_6$), welches beim Erhitzen in ersteres übergeht:

β) Australisches oder Eucalyptus-Kino.

γ) Orientalisches, Bengalisches (Butea-) Kino.

δ) Neuholländisches und Westindisches Kino.

b) Technisch dargestellte Extrakte (Mierzinski, Die Gerb- und Farbstoffextrakte. Wien 1893).

Die Bereitung der Extrakte datirt in Deutschland erst von Anfang der achtziger Jahre und ist insbesondere durch die Verfahren von Kohlrausch (D. R. P. 12296 [1880]; D. **240**. 72; vergl. Robert und Dale's Apparat. W. J. **1855**. 328) und Zwergel (D. **249**. 307) vervollkommnet worden. Am meisten wird Eichen- und Kastanienholz extrahirt, und zwar sollen die Holztheile, damit das Verfahren rentabel ist, mindestens 5 % Gerbstoff enthalten. Das zerkleinerte Holz wird einer systematischen Auslaugung in geschlossenen Gefässen unterworfen; hiebei arbeitet man ähnlich wie bei dem Diffusionsverfahren, das in der Zuckerfabrikation zur Saftgewinnung aus Rübenschnitzeln Anwendung findet (vergl. Bd. III) und auch zur Herstellung von Farbstoffextrakten dient.

Eine Anzahl von Gefässen (5—15), die mit Holz beschickt sind, können unter Druck mit warmem Wasser gefüllt werden; letzteres fliesst in das erste Gefäss, nach einiger Zeit in das zweite etc., bis es eine hinlänglich konzentrirte Gerbstofflösung darstellt. (Ueber die technische Ausführung des Verfahrens in einer Fabrik in Slavonien s. D. **259**. 571.)

Die Extraktion ist in 7—8 Stunden beendet und liefert ca. 97 % des in der Pflanze vorhandenen Farbstoffs. Die Extrakte werden entweder direkt verwendet, oder man dampft sie im Vakuum auf 30° Bé. ein: flüssige Extrakte; beim stärkeren Eindampfen erhält man die festen Extrakte.

Mitscherlich (D. R. P. 4178 und 4179) behandelt das Holz mit einer wässerigen Lösung von Calciumsulfit, wobei der Gerbstoff in Lösung geht; die Flüssigkeit wird mittelst Schwefelsäure vom Kalk befreit, konzentrirt und soll dann zum Gerben Verwendung finden können.

Sadlon (D. **240**. 228; vergl. ferner D. **258**. 180 [D. R. P. 32693] extrahirt den Gerbstoff mittelst einer $^1/_2$ %igen Boraxlösung in der Wärme. Hiedurch soll die Ausbeute vergrössert und der Gerbprozess beschleunigt werden, auch bildet die Lösung keinen Schimmel.

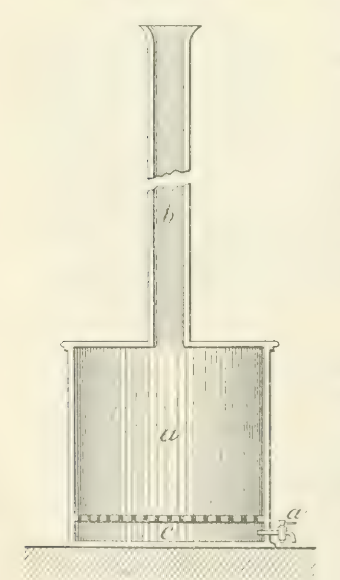


Fig. 57. Real'sche Presse.

Gerbbrühen erhält man durch Lösen von käuflichen Extrakten oder durch direkte Extraktion von Lohe, Knoppern, Sumach, Divi-Divi etc., je nachdem die örtlichen Verhältnisse das eine oder andere Verfahren rentabler erscheinen lassen.

Zweckmässig gewinnt man die Brühen in Diffusionsapparaten wie sie oben beschrieben sind, und zwar arbeitet man am besten mit heissem Wasser, da sonst die Lösung unvollkommen ist. Ueber entsprechende Apparate s. Davis (The Fabrication of Leather), Ax (W. J. **1884**. 1212) etc.

Vielfach ist besonders früher zu dem Ende auch die Real'sche Presse (Fig. 57) verwendet worden. Dieselbe besteht aus dem Verdrängungsapparat a mit doppeltem

Die Zusammensetzung von Extrakten nach Simand und Weiss (D. 255. 486) zeigt nachstehende Tabelle:

	A. Gerbende Substanz	Nicht-gerbstoff	Wasser	Asche	Unlösliches	B. Tannin nach Löwenthal	Verhältnisszahl A.100 / B
Eichenrinden von A. Haass in Lipto-Ujvár	31,06	15,50	49,07	2,25	2,12	19,04	163,1
„ „ A. Koch in Périgueux	21,51	5,58	69,68	1,85	1,38	13,65	157,6
Fichtenrinden von Haass	24,68	19,39	53,05	1,66	1,22	12,37	199,5
Desgleichen	23,83	22,84	49,85	1,93	1,55	11,90	200,3
Hemlockrinden	25,37	15,66	48,64	1,33	9,00	14,89	170,4
Eichenholz von der Oak Extract Comp. in Zupanje	22,92	16,93	56,50	1,24	2,41	21,70	105,6
Desgleichen	23,99	16,92	57,58	1,10	0,41	19,10	125,6
Desgleichen	20,79	16,86	60,87	1,07	0,41	18,35	113,3
Eichenholz von A. Koch	24,42	9,21	64,49	1,29	0,59	20,56	118,8
Eichenrinden von Levinstein in London	25,02	23,60	48,45	0,24	2,69	24,98	100,2
Eichenholz von Doutreleau in Hâvre	30,23	8,28	58,61	1,78	1,10	24,73	122,2
Eichenholz	23,24	8,99	65,32	0,92	1,53	20,83	111,6
Kastanienholz von Pearson in Hamburg	27,73	12,02	58,34	0,34	1,57	25,27	109,7
Desgleichen	26,62	11,23	58,34	0,34	3,47	—	—
Kastanienholz von Gillet in Lyon . .	31,27	7,24	60,80	0,57	0,12	27,77	112,6
„ „ A. Koch	22,33	14,90	61,31	0,76	0,70	20,96	106,5
„ „ Levinstein . . .	30,36	11,70	56,04	0,71	1,19	27,14	111,8
„ „ Doutreleau. . .	27,85	8,99	59,87	2,37	0,82	23,12	120,5
Desgleichen	67,66	18,75	9,02	1,83	2,74	48,38	140,0
Quebrachoholz von Dubosc in Hâvre .	45,44	4,89	41,79	0,59	7,29	40,06	113,4
Desgleichen	65,49	5,08	15,93	0,97	12,53	52,99	123,6
Quebrachoholz von Doutreleau . .	36,03	3,83	56,39	1,88	1,87	29,45	122,3
„ mit wenig Kastanienholz von Doutreleau	66,19	7,65	14,71	5,56	5,89	55,30	119,7
Desgleichen	69,61	6,63	13,69	4,35	5,72	56,76	122,6
Valonea von Dieudonné in Monfalcone	24,68	17,25	52,82	2,59	2,66	23,52	104,9
Desgleichen [1])	24,61	17,18	52,82	2,59	2,80	—	—
Knoppern von Dieudonné	34,91	8,84	47,70	3,13	5,42	23,85	146,4
Desgleichen [1])	34,65	8,29	47,70	3,13	6,23	—	—
Sumach von Sordes, Huillard u. Co. in Suresnes	25,60	21,65	45,79	3,11	3,85	21,95	116,6
Desgleichen	21,01	24,57	49,25	2,71	2,46	17,31	121,4

Boden *c*; bedeckt wird er mit einem luftdicht schliessenden Deckel, der ein ca. 10 m langes Rohr *b* trägt. Man füllt *a* mit angefeuchteter Lohe an und giebt soviel Wasser hinzu, dass es Rohr *b* bis zur Hälfte füllt. Die sich unter dem Boden *c* ansammelnde Lohbrühe wird durch Hahn *d* abgelassen und oben entsprechend Wasser zugegeben. Für die technische Verwendung bietet der Apparat viele Nachtheile.

Die extrahirte Lohe wird durch Pressen oder Centrifugiren entwässert und verbrannt oder der trockenen Destillation unterworfen.

Gerbstoffverbrauch. Die zum Gerben von 1 kg Haut erforderliche Menge Gerbematerial ist — nach Anthon — folgende:

---

[1]) In kaltem Wasser gelöst.

Eichenrinde	4—8 kg	Buchenrinde	18 kg
Eichenblätter (Mai) .	10	Erlenrinde	18
Fichtenrinde	8	Galläpfel	1,25
Lärchenrinde . . .	8	Knoppern	2
Weidenrinde . . .	8—10	Valonea	2
Birkenrinde	10	Sumach	3
Ahornrinde	10		

Künstliche Gerbstoffe.

Dieselben werden in der Praxis nur sehr wenig verwendet, obwohl man sie schon seit langem hergestellt hat.

Nach Jenning's Verfahren (E. P. vom Jahre 1858) wird dichter, gepulverter Torf mit 10 bis 20% konzentrirter Salpetersäure behandelt; nach stattgehabter Reaktion verdünnt man mit 60 bis 160% Wasser und kocht auf; der vorhandene Farbstoff wird durch einige Prozente Zinnchlorür, Aluminiumsulfat etc. entfernt. Die Häute werden abwechselnd mit der erhaltenen, dekantirten Lösung und mit einer Lösung von Alkalikarbonat behandelt, bis sie gar sind. Sky (W. J. **1867**. 666) arbeitet in ähnlicher Weise.

Lees erhitzte schwere Theeröle mit Schwefelsäure, kocht die erhaltene pechartige Masse mit Salpetersäure und neutralisirt mit Ammoniak etc., unter Vermeidung eines Ueberschusses. Zum Gerben wird das Produkt in Wasser gelöst; ein Nachgerben der Häute findet mit einer Alaunlösung etc. statt.

Reinsch (D. R. P. 37022; D. **256**. 224; **262**. 79) extrahirt aus den Steinkohlen mit starken Alkalien einen zum Gerben geeigneten Körper — Pyrofuscin —, der sich in wechselnden Mengen in der Kohle vorfindet, besonders in solchen von russischer Herkunft. Aus der alkalischen Lösung wird das Pyrofuscin durch Zusatz von Säure ausgeschieden. Für Gerbereizwecke soll es nur erforderlich sein, die alkalische Lösung mit Kohlensäure zu neutralisiren. — Eitner (W. J. **1887**. 1226) spricht dem Verfahren jeden Werth ab. Auf die zahlreichen Patente, die neuerdings auf künstliche Gerbstoffe ertheilt sind, kann hier nicht eingegangen werden.

Erwähnt sei noch, dass sich auch beim Behandeln von Harzen und Kampher mit Schwefelsäure geeignete Gerbstoffe gewinnen lassen sollen. A. Mitscherlich (D. R. P. 72171) gewinnt aus den Sulfitcelluloselaugen einen Gerbstoff; auch Opl (D. R. P. 75351) hat ein ähnliches Verfahren angegeben.

A. Technische Verfahren der Lohgerberei.

Die Vorbereitungen zum Lohgerben: Einweichen und Ausstreichen der Häute; Enthaaren und Schwellen sind bereits oben besprochen. Von den eigentlichen Gerbverfahren sind zwei zu unterscheiden:

1. Einsetzen und Versetzen in Lohgruben (älteres Verfahren);
2. Schnellgerberei mittelst Lohbrühen, Extrakten etc.

Häufig werden auch beide Verfahren kombinirt.

Einsetzen in Lohgruben, saure Grubengerbung[1]).

Die Blössen werden in gemauerten, cementirten Gruben von ca. 3 m Tiefe abwechselnd mit Gerbmaterial (Lohe aus Rinde oder Holz) geschichtet und nach dem Uebergiessen mit Wasser oder Lohbrühe mehrere Monate liegen gelassen, worauf derselbe Prozess mit frischer Lohe wiederholt wird. Das Leder ist bei diesem Verfahren nach 1 bis 3 Jahren gar; früher vergingen sogar bis 7 Jahre, zumal bei sehr dicken Häuten, ehe man das Leder in Gebrauch nahm.

Um die geeignete Menge Lohe zuzusetzen, müssen die Blössen zuerst gewogen werden, da die Ausbeuten aus der Haut durchaus schwanken [2]). Der Gerbstoffbedarf für 100 kg nasser Blösse ist je nach Art des gewünschten Leders ein verschiedener und beträgt nach Courtier für

Vacheleder . .	300 kg	Gerbmaterial	mit 12%	Gerbstoff
Zeugleder . .	250 „	„	„ 12%	„
Oberleder . .	200 „	„	„ 12%	„

Hiebei ist zu berücksichtigen, dass nur 80% der Gerbsäure ausgenutzt werden; demnach liefern 100 kg nasser Blösse

32 + 28,8 = 60,8 kg	trockenes	Vacheleder,
32 + 24,0 = 56,0 „	„	Zeugleder,
32 + 19,2 = 51,2 „	„	Oberleder.

Gerbmaterialien mit geringerem Gerbstoffgehalt dürften eine geringere Ausbeute liefern.

Um ein gleichmässiges Durchdringen der Blösse mit Gerbstoff zu bewerkstelligen, wird stets als Grundsatz innegehalten, die Blösse mit stark verdünnten Gerbstofflösungen in Berührung zu bringen und nur allmälig die Konzentration zu steigern. Denn beim Zutritt starker Gerbstofflösung zur Blösse würden die einzelnen Hautfasern mit einer dichten Gerbstoffschicht umhüllt werden, welche die Aufnahme weiterer Gerbstoffmengen sehr erschweren würde.

Die praktische Ausführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermassen:

a) Einsetzen der Häute. Auf den Boden der Lohgrube bringt man eine 7 bis 8 cm hohe Schicht gebrauchter Lohe, dann eine Schicht frischer Lohe und breitet hierüber möglichst gleichmässig eine Haut aus; dann folgt eine 3 bis 4 cm hohe Schicht angefeuchteter Lohe, wieder eine Haut etc., bis die Grube ca. 0,5 m vom Rand gefüllt ist. Hierauf schüttet man auf die letzte Haut eine dickere Schicht frischer Lohe und eine ca. 20 cm hohe Schicht gebrauchter Rinde, den Hut. Dann lässt man Wasser zu und bedeckt die Grube; zum Ersatz des von der Lohe aufgesaugten und des verdunsteten Wassers muss von Zeit zu Zeit nachgefüllt werden.

Die Blössen bleiben so lange in der Grube, bis die Lohe extrahirt

---

[1]) Die Lohebrühe wird bei längerem Stehen in der Grube in Folge Gährungsvorgängen sauer.

[2]) 100 kg grüne Ochsenhaut liefern 82 bis 92 kg reine Blösse. Der Wassergehalt in reiner, abgetropfter Blösse ist ca. 68%. Vergl. Courtier, Rendement und System in der Arbeit. (Freiberg 1889, Selbstverlag.)

ist: je nach der Menge derselben ist diese Zeit verschieden und beträgt ca. 1,5 bis 12 Monate. Zweckmässig kontrolirt man von Woche zu Woche den Gerbstoffgehalt der Grubenbrühe, um zu wissen, wann die Lohe erschöpft ist. Wenn dieser Zeitpunkt erreicht ist, so nimmt man die Blössen aus der Grube, und es erfolgt

b) das Versetzen derselben, indem man sie in umgekehrter Reihenfolge ähnlich wie vorher abwechselnd mit frischer Lohe aufschichtet; ferner legt man die einzelnen Häute noch um, so dass die vorher oben befindlichen Narbenseiten jetzt unten und die Fleischseiten oben liegen.

Nach einiger Zeit erfolgt je nach der Menge der Lohe in entsprechender Weise das 3. Versetzen, worauf im Allgemeinen das Leder gar ist; nur bei schwerem Sohlleder wendet man ein 4. und 5. Versetzen an. Zweckmässig werden im letzten Fall die Lohgruben nicht mit Wasser, sondern mit Lohbrühen gefüllt.

Gar ist das Leder (D. 181. 80; s. Muspratt 1275), wenn die Farbe dunkel, gewöhnlich rothbraun ist, während das unvollkommen gegerbte gelb bis gelbbraun ist. Die Schnittflächen sollen gleichmässig sein; weder an der Seite noch in der Mitte dürfen sich dunkle Streifen zeigen. Ferner muss das Leder biegsam sein, ohne Risse oder Falten zu bilden. Beim Kochen mit Wasser schrumpft ein dünner Streifen von garem Leder zusammen, wird undurchsichtig und nach dem Erkalten bröckelig; das Wasser ist rothbraun gefärbt und hinterlässt nach dem Eindampfen keinen gelatinirenden Rückstand. Dagegen bläht sich ein in entsprechender Weise behandelter Streifen von schlecht gegerbtem Leder auf, wird durchsichtig und zähe, und die Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen Leim.

B. Die Schnellgerberei unter Anwendung von Lohbrühen und Extrakten ist aus einer Erfindung von Séguine 1797 hervorgegangen. Die Häute wurden mit Schwefelsäure geschwellt und dann in einer aus Lohe bereiteten Brühe gegerbt. Der Hauptfehler des neuen Verfahrens war die Anwendung zu starker Lohbrühen zum Angerben, wodurch ein mangelhaftes Durchdringen der Haut mit Gerbstoff und in Folge dessen ein schnelles Verderben des Leders hervorgerufen wurde.

Das hiedurch in Misskredit gebrachte Schnellgerbeverfahren bürgerte sich in vervollkommneter Form erst in den 50er Jahren ein, als von Amerika aus der europäischen Lederindustrie lebhafte Konkurrenz erwuchs. Wenn man auch ein so starkes Leder wie das Sohlleder fast ausschliesslich nur durch die Grubengerbung erzielt, so lassen sich doch alle anderen Sorten mit bestem Erfolg unter Innehaltung der weiter unten angegebenen Vorsichtsmassregeln durch Gerben mit Brühen resp. Extrakten bereiten [1]).

Die Technik der Brühengerbung ist folgende: Die Brühen oder Farben kommen in 5 bis 7 unter einander verbundenen Kufen (Brühen-

---

[1]) Nach Stohmann ist der Grund dafür, dass die Grubengerbung besseres Leder als die Schnellgerbung liefert, darin zu suchen, dass im ersteren Fall — in Folge der monatelangen Berührung von Gerbmaterial und Wasser — Gerbsäureanhydride in Lösung gehen und in stark verdünntem Zustand von der Haut aufgenommen werden. Es wird daher im ersten Fall mehr Gerbsäure absorbirt und vermuthlich auch fester gebunden.

gang), von denen jede folgende stärkere Brühe als die vorhergehende enthält. Die flach ausgebreiteten Blössen werden in der schwächsten Farbe über einander geschichtet; um sie gleichmässig mit der Farbe in Berührung zu bringen, nimmt man sie von Zeit zu Zeit heraus und legt sie in umgekehrter Reihenfolge wieder in die Flüssigkeit. Die Stärke der Farbe wird durch Extraktzusatz auf gleicher Höhe erhalten. Nach 1 bis 2 Wochen kommt die Blösse in das folgende Gefäss mit konzentrirterer Farbe, wo sie entsprechend behandelt wird, bis sie hinlänglich durchgegerbt ist.

Ueber die Einzelheiten der Schnellgerbung mit Brühen oder Extrakten äussert sich von Schröder (Die Gerbextrakte und ihre Anwendung [als Manuskript gedruckt] s. Muspratt Bd. III, S. 1281) wie folgt:

Bei der reinen Brühengerbung, sowie beim Gerben mit Extrakten sind alle Vorbereitungen mit grosser Sorgfalt zu treffen und besonders die Blössen sehr kalkrein herzustellen. Die Angerbung erfolgt mit Extrakten schneller, und der gelöste Gerbstoff würde in den nicht kalkreinen Blössen starke Kalkflecke verursachen. Beim Gerben nach altem System ist diese höchste Kalkreinheit nicht so nöthig, da bei dem langsameren Angerben eine Selbstreinigung der Blössen stattfindet.

Die Extrakte werden zur reinen Brühengerbung verwendet oder in Verbindung mit dem bisherigen Grubensystem. Die reine Brühengerbung giebt bei richtiger Anwendung günstige Resultate und eignet sich für manche Leder, wie Rossleder und andere billigere Ledersorten, sehr gut. Bessere Waare stellt man zweckmässiger nach dem alten System her und nimmt die Extrakte zur Hülfe. Dieses Verfahren verbindet die Vortheile der Grubengerbung und der Extraktgerbung und liefert ein gutes Produkt.

Die schlechten Resultate (Narbenbruch etc.), welche zuweilen bei der reinen Brühengerbung erzielt wurden, erklären sich meist durch die Anwendung zu starker Brühen und schnelle Steigerung derselben. Es darf niemals vergessen werden, dass auch bei der Brühengerbung eine langsame Steigerung der Brühenstärken eine wesentliche Bedingung des Erfolges bildet. Soll die Gerbung ausnahmsweise in einem Brühgefässe zu Ende geführt werden, so beginnt man mit einer Brühenstärke von 0,20 bis 0,30° Bé. Die Nachbesserung erfolgt täglich in allmälig steigenden Extraktgaben, bis die Brühe eine höhere Stärke erreicht hat. Auf dieser Höhe erhält man die Brühe, bis die Leder ganz von Gerbstoff durchdrungen sind. Man kann die Brühenstärke, je nach Umständen, bis auf 1,5 bis 2,5° Bé. führen. Erfolgt beim Gebrauch süsser Extraktbrühen keine hinreichende Säurebildung, so setzt man nach einiger Zeit, in der Mitte bis Ende der Gerbung, kleine Mengen saurer Brühen hinzu. Bei ständigem Betriebe richtet man für jede Ledersorte einen Brühengang (mehreren Brühenbehältern) ein. Die schwächste Farbe soll auch hier nicht mehr als einige Zehntelgrade (Baumé) haben; jede folgende sei etwa 0,2° Bé. stärker. Die Zahl der Farben und die Endstärke der letzten Farbe ist verschieden, je nach der Ledersorte und der Qualität der Waare. Weniger als 5 Farben wird ein solcher Brühengang aber nicht enthalten können. Je langsamer die Gerbung stattfinden soll, und je schwerer die herzustellenden Leder sind, um so grösser muss die Zahl der Farben sein. In jeder

Farbe bleiben die Leder eine bestimmte Zeit, bis sie aus der letzten stärksten Farbe durchgegerbt herauskommen. Bei leichten Ledern wird man ungefähr 30 bis 40 Tage brauchen, bei mittleren 45 bis 60 Tage, bei schweren 60 bis 75 Tage. Jede Brühe muss möglichst oft nachgebessert werden, so dass sie mindestens einmal täglich wieder auf ihre ursprüngliche Stärke zurückkommt. Man bessert die stärkste Brühe mit frischem Extrakt auf, rührt gut um und verstärkt mit dieser Brühe die zunächst schwächere. So fährt man fort bis zur schwächsten Farbe, von der man vor dem Nachbessern eine entsprechende Menge gebrauchter Brühe fortgiesst. Das Nachbessern kann auch mit Ueberlaufsystem geschehen, indem man die Farben untereinander mit Röhren verbindet. Man hat dann nur mit frischem Extrakt in der stärksten Brühe nachzubessern, worauf sich das Niveau in den übrigen von selbst ausgleicht.

Selbst nach der reinen Brühengerbung empfiehlt es sich meist, die Leder zur Aufhellung der Farbe noch einmal mit Lohe in die Grube zu bringen. Man nimmt dazu mässig angefeuchtete Eichen- oder Fichtenlohe, auch wohl beide zu gleichen Theilen. Ferner ist es zweckmässig, die Leder aus der Grube oder dem Versenk in frisches, klares Wasser zu bringen, sie hier 1/2 bis 1 Stunde zu lassen, dann auf den Bock zum Abtropfen zu bringen und die Narbenseite abzuthranen. Dieses Abthranen, durch welches die Narbenbrüchigkeit verhindert werden kann, geschieht, indem man den Thran mit einer starken Bürste in die Narbe einreibt. Das Trocknen der Leder soll, wie die Gerbung, allmälig vor sich gehen, erst langsam, dann schneller. Alle aus reiner Brühengerbung hervorgehenden Leder müssen beim Trocknen vor hohen Temperaturgraden geschützt werden; sie sind weder direktem Sonnenschein, noch zu grosser Hitze in erwärmten Trockenräumen auszusetzen.

Ueber die Verwendung der einzelnen Extrakte lassen sich allgemein giltige Vorschriften nicht anführen, da die Möglichkeit der Kombinationen für verschiedene Zwecke sehr gross ist. Einige der Hauptpunkte seien in Folgendem erwähnt.

Die Quebrachoextrakte sind die gerbstoffreichsten und hinsichtlich des Gerbstoffgehaltes zugleich auch die billigsten der jetzt erhältlichen Extrakte. Der teigförmige Extrakt enthält bis zu 50%, das trockene bis zu 70% Gerbstoff. Wie alle Holzextrakte besitzt auch der Quebrachoextrakt ein hohes Gerbevermögen. Der Gerbstoff dringt sehr leicht in die Haut, lockert sie und hebt das Gewebe, gerbt sehr voll, liefert aber, allein verwendet, ein loses, zum Narbenbruch neigendes Leder. Die Farbe des erzeugten Leders ist erst hell, dunkelt aber an der Luft stark nach und nimmt einen unangenehm rothen Ton an. Daher lässt sich mit Quebracho allein kein gutes Leder darstellen. Das hohe Gerbevermögen ist aber vortheilhaft auszunützen, wenn man Quebracho mit anderen Materialien richtig kombinirt. Der Quebrachoextrakt zeichnet sich auch noch durch einen sehr geringen Gehalt an säurebildenden Nichtgerbstoffen aus; die Quebrachobrühen zeigen daher fast gar kein Schwellvermögen. Aus diesem Grunde eignet sich Quebrachoextrakt hauptsächlich für die Fabrikation von Oberledern, namentlich bei der Rossledergerberei. Durch Kombination von Quebracho mit Eichen- oder Fichtenlohe kann der rothe Farbenton

verdeckt und genügende Säurebildung erzielt werden. Mit anderen Holzextrakten kombinirt sich Quebracho nicht, wohl aber sehr gut mit Fichtenloheextrakt, auch mit Myrobalanenextrakt, wenn die Färbung nicht in Betracht kommt; oder wenn gleichzeitig Lohgerbematerial zugegen ist. Für billige Waare kann man unbedenklich mehr Quebracho nehmen. Bei der Oberlederfabrikation lässt sich durch Mischung von Quebracho- und Fichtenextrakt ein Produkt herstellen, wie es sonst nur durch Eichengerbung zu erzielen ist. Diese Mischung ist auch bei der kombinirten Gerbung zum Abtränken der Gruben zu verwenden. Für Riemenleder eignet sich Quebracho sehr gut; ebenso für Blank- und Zeugleder als theilweiser Ersatz der Eichen- und Fichtenlohe. Bei diesen Ledersorten ist weniger Quebracho als beim Oberleder zu verwenden, und beim Abtränken der Gruben mit Quebrachobrühen muss gleichzeitig in denselben genügend Lohextrakt vorhanden sein. Für Unterleder sollte Quebracho gar nicht oder nur zu geringwerthigen Produkten verwendet werden.

Eichenholzextrakt giebt eine sehr helle, ins Graue spielende, gelbe Färbung; dasselbe kombinirt sich bezüglich der Lederfärbung mit den Lohen sehr gut und kann einen relativ grossen Theil derselben ersetzen; im Gegensatz zum Eichenrindenextrakt kann es aber nie die Lohe gänzlich ersetzen, da in ersterer säurebildende Stoffe vorkommen, die im Holzextrakt fehlen.

Der Eichenholzextrakt liefert ein schweres, festes Leder und eignet sich nur für Unterleder; Oberleder werden zu spröde. Bei Eichensohlledern und Eichenbrandsohlledern kann man die Hälfte des Gerbstoffes beim Versetzen in dieser Form geben; auch lässt es sich vortheilhaft als Ersatz der Valoneen verwenden. Der Eichenholzextrakt ist ferner sehr gut als theilweiser Ersatz der Lohen für Maschinenriemleder und Zeugleder zu brauchen.

Kastanienholzextrakt ist dem Eichenholzextrakt sehr ähnlich und wird ebenso verwendet.

Fichtenextrakt enthält 24% Gerbstoff und 10% säurebildende Stoffe. Die etwas dunkle Farbe wirkt nicht störend, wenn das Extrakt in richtigen Mengen mit anderen Materialien gebraucht wird. Als Lohextrakt eignet es sich besonders zu Kombinationen mit Holzextrakten. Durch die säurebildenden Stoffe des Fichtenextraktes kommen die Holzextrakte zu ihrer vollen Wirkung.

Hat man mit Lohe versetzt und will mit Holzextrakt abtränken, so muss, der gleichmässigen Gerbung wegen, die Abtränkebrühe gleich anfangs hinreichend Extrakt aus Rindengerbmaterial enthalten. Hiezu empfiehlt sich die Mischung mit Fichtenextrakt, besonders wenn man Quebrachoextrakt gebraucht. Als Rindenextrakt eignet sich der Fichtenextrakt auch zur Kombination mit allen anderen Nichtlohextrakten und gerbstoffreichen Gerbmaterialien, theils um deren abweichende Färbungen zu verdecken, theils um die gleichmässigere Mischung von Lohgerbmaterial und Nichtlohmaterial in den Brühen herzustellen. In der Sohlledergerberei erhöht Fichtenextrakt die schwellende Wirkung der Brühen, besonders bei der Eichenlohgerbung. Hier nimmt man um so mehr Fichtenextrakt, je mehr mit Valonea, Myrobalanen etc. versetzt wurde. Bei Riemen- und Zeugledern, sowie zu Oberledern ist die Verwendung des Fichtenextraktes ebenfalls zu empfehlen.

Hemlockextrakt eignet sich für alleinige Anwendung nicht, weil die Produkte eine rothe Farbe annehmen, die auf dem europäischen Markt nicht gangbar ist. Hemlockextrakt ist aber ein sehr gutes Gerbemittel, welches sich mit allen Lohextrakten kombinirt und für Brandsohlleder, Vache- und Riemenleder gut geeignet ist. Wirkt die röthliche Farbe nicht störend, so kann die Hälfte des nöthigen Gerbstoffes aus Hemlockextrakt bestehen.

Myrobalanenextrakt enthält einen billigen Gerbstoff, welcher schnell in das Leder dringt und eine der Lohgerbung fast gleiche Färbung giebt. Bei Unterledern kann in Verbindung mit Lohgerbstoff bis 25% des Gesammtgerbstoffes in Form von Myrobalanenextrakt gegeben werden. Der Extrakt eignet sich mit Eichen- und Fichtenlohe besonders für Sohlleder, Brandsolleder, Vache-, Riemen- und Zeugleder. Ein geringer Zusatz von Myrobalanenextrakt ist auch für Oberledergerbung zu gebrauchen.

Divi-Diviextrakt enthält einen verhältnissmässig sehr billigen Gerbstoff, welcher dem Leder einen fuchsigbraunen Farbenton ertheilt. Durch Kombination mit Eichen- und Fichtenlohe lässt sich jedoch die Farbe verstecken. Für Unterleder sollte dieser Extrakt nicht benutzt werden. Bei Oberledern und allen Sorten, bei denen es nicht auf die Farbe, sondern auf die Billigkeit ankommt, kann Divi-Divi vortheilhaft verwendet werden.

Das Streben der Gerber geht dahin, die Gerbdauer möglichst zu verringern. Einige bezügliche Verfahren — über deren praktischen Erfolg wenig verlautet — seien hier kurz skizzirt; Ausführliches s. Muspratt, Bd. III.

Spilsbury (D. **13**. 342; **20**. 107; **46**. 155), E. P. 1823, treibt die Farben durch hydrostatischen Druck in die zwischen Rahmen gespannte Haut. Fletscher (D. **15**. 310) arbeitet ähnlich. Knowlys und Duesbury (D. **25**. 245; **29**. 273), E. P. 1826, hängen die Blössen in einen hermetisch verschliessbaren Behälter, füllen denselben mit Farbe und stellen durch die Thätigkeit einer Luftpumpe einen luftverdünnten Raum über der Flüssigkeit her. Cogswell (D. **45**. 260), E. P. 1831, lässt die Brühe durch die Blösse sickern. Drake (D. **45**. 377; **46**. 155), E. P. 1831, näht zwei Blössen zu einem Sacke zusammen, an dessen oberen Theil ein Trichter befestigt wird. Der mit Brühe gefüllte Sack kommt in einen heizbaren Raum, dessen Temperatur nach und nach von 21 auf 66° gesteigert wird. Die durch die Blösse filtrirende Flüssigkeit soll an der Aussenfläche verdunsten und damit die Gerbung beschleunigen. Aehnlich ist das Verfahren von Cox (D. **69**. 229) und von Turnbull (D. **99**. 240). Herapath und Cox (D. **69**. 39; **71**. 483; **72**. 318) heften 50 bis 60 Blössen zu einem endlosen Bande zusammen und führen dieses über Leitwalzen durch die Gerbbrühen, auf ähnliche Weise wie bei der Zeugfärberei. Vauquelin (D. **76**. 400) bearbeitet die Blössen in warmer Brühe täglich 1/4 Stunde lang in einem Kasten mit Stampfen, wobei sie durch eine geeignete Vorrichtung abwechselnd von einem Ende des Apparates zum anderen geschafft werden. Nach dieser Behandlung kommen die Häute in einen grossen Bottich, in welchem sie gleichfalls täglich 1/4 Stunde lang mittelst einer mit Däumlingen besetzten Welle in der Brühe bewegt werden. Hannoye (D. **87**. 157) tränkt die Häute mit Brühe in einer Art von Real'scher Presse (s. o.) unter einem Druck von mehreren Atmosphären. J. und G. Cox (D. **98**. 369), E. P. 1845, befestigen die Blössen an der Mantelfläche eines Cylinders, an einer endlosen Kette oder an einem Rahmen, welche Apparate so über einer mit Brühe gefüllten Kufe liegen, dass deren Achsen sich oben über dem Spiegel der Flüssigkeit befinden. Bei der Umdrehung des Cylinders etc. werden die Blössen aus der Farbe gehoben, üben dabei einen gewissen Druck auf einander aus, um bei der weiteren Umdrehung wieder frei in der Farbe zu hängen. Nossiter (D. **99**. 117) legt die Blössen einzeln auf Hürden über einander, so dass sie sich gegenseitig nicht berühren. Wenngleich hiebei mehr Raum in den Kufen erfordert wird, so soll dies doch durch den schnelleren Verlauf der Gerbung ausgeglichen werden. Knoderer

(D. 151. 456; 157. 388), E. P. 1857, gerbt in einem rotirenden Behälter im luftleeren Raume. Fields und Townsend (W. J. 1865. 682), sowie Alimonda (W. J. 1873. 861) wollen, ebenso wie früher Fletscher, die Brühe durch komprimirte Luft in das Leder treiben. Ullmo (D. 237. 410), D. R. P. 9919, bearbeitet die Blössen 24 Stunden im Walkgefäss, welches einen Auszug von Divi-Divi, Eichenwurzelrinde, Alaun, gesäuertem Gerstenmehl und Kupfervitriol enthält. Nach dem Walken kommt das Ganze in eine Kufe, die Häute werden während 15 bis 20 Tagen täglich ausgeschlagen und wieder eingestossen und kommen nach 15 bis 20 Tagen mit Lohe in die Versenkgrube. King (D. 239. 71), D. R. P. 10297, bringt Häute und Brühen in ein Walkrad, welches mit einer Schöpfvorrichtung versehen ist. Durch letzteres wird beständig ein Theil der Brühe einem Lohbehälter zugeführt, in welchem der von der Haut aufgenommene Gerbstoff ersetzt wird: die Brühe fliesst von dort durch den durchbohrten Zapfen in das Walkrad zurück. Hieher gehören auch die Verfahren von Michel, Kollen und Hertzog (D. 247. 451), D. R. P. 17768, sowie von Acme (D. 259. 458), D. R. P. 33061.

Gaulard (D. 230. 317), D. R. P. 2052, Abom und Landin (W. J. 1888. 1167), D. R. P. 40884 und Worms und Bale (W. J. 1888. 1167), D. R. P. 41516 wollen Elektricität zur Schnellgerberei nutzbar machen.

Zurichten des Leders.

Das aus der Grube oder Brühe kommende Leder wird in freier Luft oder mässig erwärmten Räumen bei Temperaturen unter 30° getrocknet; andererseits ist es vor dem Frost zu schützen, da es sonst unbedingt verdorben wird.

Das eigentliche Zurichten bezweckt, dem Leder die marktfähige Form zu geben, es widerstandsfähig zu machen und ihm ein besseres Aussehen zu verschaffen. Man unterscheidet von lohgarem Leder folgende Sorten:

I. Sohlleder.
II. Brandsohlleder.
III. Sattlerleder:
  a) Maschinenriemen-, Kratzenleder;
  b) Geschirr-, Zeug- oder Blankleder;
  c) Wagenverdeckleder;
  d) Russisches Geschirrleder.
IV. Oberleder:
  a) Fahl- oder Schmalleder;
  b) Schwarzes Oberleder;
  c) Rossoberleder;
  d) Lackleder;
  e) Saffian-, Corduan-, Marokkoleder;
  f) Juchtenleder.

Die Hauptsorten Sohl- und Oberleder unterscheiden sich dadurch, dass ersteres sehr dick, fest, sowie undurchdringlich, und das andere sehr geschmeidig und weich ist.

1. Das Sohlleder erhält seine Festigkeit durch Behandeln mit Walzen oder Hämmern. Ueber die entsprechenden Maschinen vergl. Heinzerling (l. c.), Käs (l. c.), Muspratt (Bd. III, 1292).

2. Zur Bereitung des Oberleders werden die gegerbten Häute zunächst gewalkt, um sie von sauren und schleimigen Stoffen zu befreien. Sollten sie zu dick sein, so werden sie in besonderen Maschinen gespalten, d. h. durch Längsschnitte in 2 bis 3 Thle. zerlegt. Hierauf wird das Leder mit dem Reckeisen ausgedrückt, die Narbe glatt

gestossen und dann, nachdem sie eingefettet ist, zum Trocknen aufgehängt.

Zum Einfetten des Leders dient eine Mischung von Thran, Talg und Degras, deren flüssiger Antheil sich beim Trocknen in das Leder zieht, während der feste oben zurückbleibt und durch neues Anstreichen (Stossen) entfernt wird. Wenn das Leder noch nicht genügend geschmeidig ist, wird der Prozess wiederholt. Zweckmässig bedient man sich neuerdings zum Einfetten eines heizbaren Walkrades, in welches das feuchte Leder nebst Fett gegeben wird, worauf man auf 40 bis 50° erhitzt und das Fass langsam dreht.

Um dem getrockneten Leder die Steifigkeit zu nehmen, wird es mit dem gekerbten Kriepelholz behandelt oder ausgereckt.

Durch das Falzen, Ausschlichten oder Dolliren entfernt man die unebenen Stellen auf der Fleischseite; das Leder wird zu dem Ende mit dem Dollirmesser auf dem Falzblock behandelt. Neuerdings werden geeignete Maschinen von Gläser (Wien) hergestellt.

Die Narbenseite wird durch Walzen glänzend gemacht, oder man giebt ihr ein gekörntes Aussehen (Chagriniren).

Durch das Pantoffeln wird die beim Zurichten zusammengepresste Faser wieder gelockert.

Gefärbt wird mit Phosphin (gelb), Blauholzextrakt und Eisenacetat[1]) (schwarz) etc.; Schuh- und Stiefelleder wird häufig auf der Fleischseite schwarz gefärbt, indem man es mit feuchter Lohe abreibt und mit Eisenacetat und wenig Kupfervitriol behandelt; dann schmiert man es mit einem Gemisch aus Russ, Thran, Talg, Seife, Wachs und Eisenvitriol ein.

Ein Aufhellen des lohgaren Leders erfolgt durch Sumachbrühe und Bleichen mit Salzsäure etc.

Lackirtes Leder wird durch Auftragen eines Lackfirnisses auf das ungefettete lohgare Leder und folgendes Trocknen bei ca. 56° hergestellt.

Besondere Lederarten.

1. Juchten- oder Juftenleder[2]) ist ein geschmeidiges, festes und wasserdichtes Leder von eigenthümlichem Geruch und rother, weisser oder schwarzer Farbe, welches ursprünglich in Russland hergestellt wurde. Jetzt gewinnt man dasselbe auch in Deutschland und Frankreich aus Häuten von Rindern, Pferden, Kälbern und Ziegen.

In Russland bereitet man das Juchtenleder aus den Blössen von 2- bis 3jährigem Rindvieh, welche wie gewöhnlich mit Kalk enthaart, gereinigt und im Sauerbade geschwellt werden. Das Sauerbad besteht für 10 Blössen etwa aus 1 kg Roggenmehl, 450 g Hafermehl, etwas Kochsalz und dem zum Gähren nöthigen Sauerteig. Die Häute bleiben 6 bis 7 Stunden in dem etwa 25° warmen Sauerbade, werden dann gespült und in eine Grube mit Schichten von grober Weiden- oder Pappelrinde gelegt. Hierauf tränkt man die Grube mit Eichen-

---

[1]) Sogen. Eisenbeize aus Eisenfeile und rohem Holzessig oder dergl. bereitet.

[2]) Juften stammt von dem russischen Wort „Jufti", d. h. ein Paar. Früher wurden nämlich die Blössen vor dem Färben paarweis zusammengenäht und die Farbenbrühe in den so entstandenen Sack gegossen.

lohe- oder Weidenrindenbrühe und lässt die Blössen 3 bis 4 Wochen darin liegen. Während dieser Zeit werden die Blössen 3 bis 6 Mal mit neuen Rinden versetzt.

Gewöhnlich sind die Blössen steif, wenn sie aus der Grube genommen werden, und man legt sie daher 1 bis 2 Tage in einen wässerigen Brei aus Roggenmehl und etwas Salz; hierauf werden sie sorgfältig gewaschen und dann getrocknet. Aus den besten lohgaren Häuten bereitet man weisses Juchtenleder, indem man die Narbenseite mit Birkentheeröl oder Seehundsthran einreibt und die Häute zum Trocknen aufhängt.

Rothes Juchtenleder wird auf der Narbenseite mit rothem Sandelholz gefärbt, nachdem es vorher mit Alaunlösung behandelt ist. Schwarzes Juchtenleder wird nach dem Waschen weder getrocknet noch gefettet, sondern auf der Narbenseite mit Alaun und dann mit einer heissen Lösung von blauem Sandelholz eingerieben. — Schliesslich überstreicht man die Narbenseite 1 bis 2 Mal mit Eisenschwärze und fettet die Blössen unmittelbar nach dem Schwärzen auf der Narbenseite mit Birkentheeröl und Seehundsthran. Für eine Blösse braucht man etwa 250 g Fett; nur das sogen. Theerleder enthält die doppelte Menge Fett.

Die Zurichtung des Juchtenleders ist im Wesentlichen wie oben angegeben. Das Juchtenleder wird sowohl geglättet wie auch chagrinirt in den Handel gebracht. Der charakteristische Geruch des Leders rührt vom Birkentheeröl her.

2. Chagrinleder, ein starkes, lohgares Leder mit eigenthümlichen Erhöhungen, wurde früher von den Tartaren und Armeniern aus Esels- und Rosshäuten hergestellt.

Nur die Rückenstücke der Blössen wurden verwendet und durch Einweichen in Wasser enthaart und stark geschwellt. Dann spannt man die Blössen mit der Fleischseite nach unten in einen Rahmen, streut den Samen einer Melde (Chenopodium album) darüber und bedeckt die Blössen mit Filz. Nach dem Trocknen zeigen sich die Erhöhungen und Grübchen, welche der harte, eckige Meldensamen eingedrückt hat. Die Erhöhungen werden nun mit einem Messer weggeschabt und die Häute in Wasser gelegt; hierin schwellen die eingedrückten, nicht abgeschabten Hautstellen zu kleinen Warzen an. Die Blössen kommen dann in eine saure Schnellbeize und werden hierauf mittelst Lohbrühe oder auch mit Alaun und Kochsalz gegerbt.

Chagrin wird hauptsächlich grün gefärbt; beim Färben befeuchtet man die Blösse mit Salmiak und Wasser, bestreut sie mit Kupferspähnen und rollt sie zusammen. Nach einiger Zeit bildet sich auf der Hautfaser eine schöne grüne Farbe.

Die weniger haltbaren Nachahmungen des Chagrinleders gewinnt man durch Pressen von feuchtem Leder zwischen gravirten Walzen.

3. Saffian, Maroquin oder türkisches Leder ist ein auf der Narbenseite gefärbtes, meist mit Sumach hergestelltes Ziegenleder; nachgeahmt wird dasselbe auch aus gespaltenem Schafleder und dünn ausgearbeitetem Kalbleder. Man versteht unter Saffian meist eingefettetes Leder von verschiedener, doch nicht schwarzer Farbe — dagegen unter Marokko gefettetes schwarzes Leder. Saffian wurde früher nur im Orient bereitet; erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde

in Paris eine Saffiangerberei angelegt; jetzt bereitet man es in den meisten europäischen Staaten.

Um schönfarbige Saffianleder zu erhalten, muss das Vorbereiten, Gerben und Färben der Blössen mit der grössten Sorgfalt ausgeführt werden. Die in fliessendem Wasser gewaschenen Häute weicht man erst gehörig im Kleienbade und legt sie dann in schwache, später in stärkere Kalkäscher, bis man die Haare entfernen kann. Hierauf spült man den Kalk aus den Blössen, bearbeitet sie mit dem Streicheisen und walkt sie in reinem Wasser $^1/_2$ bis 1 Stunde. Zur vollständigen Entfernung etwaiger Kalkspuren bringt man die Blössen noch in eine Beize aus Kleien oder aus Hunde-, Tauben- oder Hühnerexkrementen. Nach dem Beizen werden die Blössen mit möglichst farblosen Gerbmitteln, wie Sumach etc. gegerbt. Zu diesem Zweck bringt man die Blössen in Bottiche mit Sumachbrühen, worin die Blössen fortwährend bewegt werden, bis nach etwa 8 Tagen die Gerbung beendet ist. Nach einem anderen Verfahren näht man die Blössen mit den Fleischseiten zusammen, füllt die Säcke mit Sumachlösung und bringt sie in Kessel mit Sumachbrühe. Man gebraucht dabei mehrere Kessel, die verschieden starke Sumachbrühen enthalten. In jedem Kessel bleiben die Säcke unter anhaltender Bewegung 4 Stunden, und in etwa 24 Stunden ist das Leder fertig.

Gefärbt wird das Saffianleder in neuerer Zeit gewöhnlich mit Anilinfarben, früher mit Farbholz. Die verdünnten wässerigen Farblösungen werden auf das trockene Leder mehrmals mit der Bürste kalt aufgetragen; nach dem Trocknen reibt man das Leder auf der Narbenseite mit etwas Leinöl ein und glättet es auf der Glanzmaschine.

Beim Färben aus dem Troge giesst man in schmale Tröge soviel 60^0 warme Farblösung, wie man für eine Blösse braucht. Dieselbe wird mit der Fleischseite nach innen zusammengelegt und in die Farbbrühe getaucht, bis diese aufgesaugt ist; dann folgen noch zwei weitere Farbbäder. Hierauf wird das gefärbte Leder ausgebreitet, in reinem Wasser gewaschen und appretirt.

Rothe Saffiane werden vor dem Gerben gefärbt. Je zwei vorbereitete Blössen näht man mit der Fleischseite nach innen zusammen und taucht sie in eine warme Beize aus Zinnchlorid, Weinstein und Alaun oder nur in Zinnchlorid. Hierauf werden die Blössen geschabt, getrocknet, geglättet und meist mit Cochenille gefärbt. Für 12 Blössen kocht man 400 bis 500 g Cochenille mit Weinstein im kupfernen Kessel und filtrirt die Mischung. In die Hälfte der Farbenbrühe legt man die Blössen und lässt sie unter fortwährendem Bewegen $^1/_2$ Stunde darin. Dann bringt man sie in die andere Hälfte der Farbe und lässt die Blössen solange darin, bis sie den richtigen Farbenton erlangt haben. Hierauf werden sie aufgetrennt und gegerbt. Zur Erhöhung des Glanzes und der Farbe wird das Leder nach dem Trocknen und Glätten nochmals mit einer Lösung von Karmin in Ammoniak bestrichen.

Schliesslich werden dem angefeuchteten Saffianleder noch durch Maschinen die bekannten Furchen und spitzen Rauten eingepresst.

4. Corduan unterscheidet sich hauptsächlich durch seine grössere Stärke vom Saffian; es behält auch seine natürliche Narbe.

5. Dänisches Leder ist ein sehr geschmeidiges, lohgares Handschuhleder. Dasselbe wird aus Häuten von Rennthieren, Lämmern und

jungen Ziegen mit Weidenrinde gegerbt; es hat helle Farben und einen eigenthümlichen Weidengeruch.

2. Mineralgerberei.

Die Mineralgerberei unterscheidet sich von der Lohgerberei dadurch, dass nicht Gerbstoff, sondern anorganische Bestandtheile zwischen den Hautfasern abgelagert sind resp. mit Umwandelungsprodukten derselben Verbindungen eingegangen sind.

Als Gerbmaterialien kommen in Betracht:

A. Aluminiumverbindungen;
B. Eisenverbindungen;
C. Chromverbindungen.

Die Aluminiumsalze — speziell Alaun — werden seit langem in der Weissgerberei benutzt, dagegen ist die Herstellung von Eisen- und Chromleder erst seit 1877 in grösserem Massstab erprobt worden.

Ueber die Unterschiede zwischen lohgarem und Mineralleder, auf welche Weise letzteres auch hergestellt sein möge, macht Sadlon (Muspratt III, 1301) folgende Angaben:

Der erste wesentliche Unterschied zeigt sich, wenn man beide Ledergattungen mit reinem Wasser behandelt. Das lohgare Leder unterscheidet sich, nachdem es die möglichst grösste Menge von Wasser aufgenommen hat, sehr wenig von dem Zustande, in welchem es sich vor der Aufnahme des Wassers befand. Es behält seine Festigkeit und Zähigkeit fast unverändert bei, während das mineralgare Leder im nassen Zustande sich in seinen Eigenschaften sehr der rohen Haut nähert. Wenn es im trockenen Zustand noch so starr, fest und zähe war, so verschwinden diese Eigenschaften beim Aufweichen fast vollständig. Es wird weich, sehr dehnbar und zeigt sich weit mehr zur Fäulniss geneigt, als lohgares Leder.

Ein weiterer Unterschied zeigt sich im Verhalten beider Ledergattungen beim Trocknen. Ein gut gegerbtes lohgares Leder behält beim Trocknen die ihm im nassen Zustand gegebene Form fast unverändert bei. Mineralgares Leder schrumpft ein und verzieht sich dergestalt, dass man es ohne Weiteres gar nicht ganz trocken werden lassen darf, sondern durch Recken im halbtrockenen Zustand diesem Uebelstande wenigstens theilweise begegnen muss, wenn er auch nie ganz gehoben werden kann.

Ferner ist die Beschränktheit in der Aufnahme der mineralischen Gerbstoffe zu berücksichtigen, welche ein plattes, mageres Leder liefert. Diesen Uebelstand sucht man durch gewaltsames Einpressen von Eiweissverbindungen, Seifen etc. zu beheben. Der Unterschied im Verhalten der Fleischseite ist auch ein bedeutender. Keine der Mineralgerbmethoden liefert auch nur annähernd beim Zurichten eine so homogene glatte Fleischseite, wie sie bei lohgarem Leder erreichbar ist.

Der entscheidendste und am schwersten wiegende Unterschied ist wohl aber der, welcher sich in der Dauerhaftigkeit beider Ledergattungen bei der Benutzung als Schuhwerk ergiebt. Versuche ergaben, dass das Mineralleder bei intensiver Benutzung entschieden weniger dauerhaft ist als lohgares. Von unwesentlicheren, wenn auch in der

Praxis bedeutungsvollen Uebelständen sind noch zu erwähnen: nicht ansprechende Farbe, geringeres spez. Gew., schwierigeres und unvollkommenes Schwärzen der mit Eisensalz gegerbten Leder.

Ferner ist noch anzuführen, dass zwar sowohl lohgares wie weissgares Leder beim Kochen mit Wasser Leim bilden, dass aber bei ersterem eine in Wasser unlösliche Verbindung (von Leim und Gerbsäure) entsteht, während weissgares Leder in lösliche Leimgallerte verwandelt wird.

Neuerdings wird in Amerika viel Chromleder bereitet, das sich — im Gegensatz zu den obigen Ausführungen — durch Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit auszeichnen soll. (Amerik. Pat. 498 067, 498 077, 518 467, 504 012, 504 013, 504 014, 511 007, 495 028; Norris, Schultz, Zahn, Dennis.)

Der grosse Vortheil der Weissgerbung ist die Schnelligkeit, mit der sich der Gerbeprozess vollzieht und die Leichtigkeit, mit der man das Leder färben kann.

A. Weissgerberei.

Man unterscheidet je nach Art des zu erzielenden Leders:

1. Gemeine Weissgerberei für leichte Häute von Ziegen, Schafen etc.
2. Ungarische Gerberei für schwere Häute von Kühen, Pferden etc.
3. Glacé- oder Kalbkidgerberei für Felle von ganz jungen Kälbern, Ziegen etc. zur Herstellung von feinem Handschuhleder etc.
4. Pelzgerberei ohne Enthaarung der Häute.

Mit der Theorie der Weissgerberei haben Knapp und Keimer sich beschäftigt (D. **181**. 311; **205**. 253. 358. 457).

Gerbt man mit Alaun allein, so erhält man ein hornartiges, steifes Leder, das sich nur wenig von getrockneter Haut unterscheidet, da das die Hautfasern verkittende Coriin wohl gelöst, aber nicht entfernt (gefällt) wird. Dagegen lässt sich mit Hülfe von nicht zu verdünnten Kochsalzlösungen Leder bereiten, am besten bei Gegenwart einer verdünnten organischen Säure; Coriin wird von ersterer gelöst und durch letztere gefällt, in welchem Zustand es die Fasern nicht mehr zusammenkleben kann. Mischungen von Kochsalz und Alaun, wie sie gewöhnlich zum Weissgerben Verwendung finden, machen das Leder gar, indem sie die Fasern mit Thonerdesalz überziehen und das Bindemittel desselben (Coriin) entfernen, das zum Theil in gefälltem Zustand zwischen den Fasern abgelagert wird.

Diejenigen weissgegerbten Leder, die nicht nur sehr dehnbar, sondern auch sehr unelastisch sein sollen (Glacéleder), gerbt man mit der Nahrung, die ausser Kochsalz und Alaun noch Eigelb und Mehl enthält. Die Rolle, welche die letztgenannten Stoffe spielen, ist folgende: das Fett des Eiweiss wird von der Haut aufgenommen und macht sie dehnbarer; das vom Alaun gefällte Thonerdeeiweiss schlägt sich zwischen den Fasern nieder. Im Mehl verhalten sich die Eiweisskörper ähnlich wie die aus dem Eigelb; die Stärke des Mehls wird nicht von der Haut absorbirt, sondern dient nur als Verdünnungsmittel, um besonders das Thonerdeeiweiss lose zu erhalten und vor dem Zusammenballen zu schützen.

1. Gemeine Weissgerberei. Die Vorbereitungen zum Gerben sind im Wesentlichen wie oben angegeben. Man enthaart mit Kalk, der sehr sorgfältig mit Sauerbeize zu entfernen ist, da sonst später Thonerde und Gyps entstehen würden.

Die Alaunbrühe besteht aus Alaun mit sehr wechselnden Mengen Kochsalz (20 bis 133% vom Alaun). Die Konzentration der Brühe macht man von der Dicke der Felle abhängig und rechnet auf 100 Felle ca. 6 bis 8 kg Alaun, die in 50 l Wasser neben der zugehörigen Menge Kochsalz gelöst werden. Die Felle werden in der lauwarmen Lösung hin- und hergezogen, dann überlässt man sie einen Tag lang sich selbst und hängt sie ungewaschen zum Trocknen auf.

Das trockene, steifgewordene Leder wird durch das Stollen weich gemacht. Man feuchtet die Felle an und zieht sie der Breite nach über den konvexen Theil eines zugeschärften, nicht schneidenden Messers (der Stolle), bis sie hinlänglich ausgedehnt sind. Hierauf wird nochmals getrocknet und event. geschlichtet.

Eine Modifikation des Weissgerbeverfahrens ist Jenning (D. 166. 209) patentirt worden.

2. Die ungarische Weissgerberei liefert das geschätzte ungarische Leder für Sattlerarbeiten. Wenn es auch haltbar und billig ist, so wird es doch durch lohgares Leder dort verdrängt, wo besonders dauerhaftes Fabrikat verlangt wird.

Die Vorbereitung der Häute findet ohne Entkalken statt; die Haare werden nur mit einem scharfen Messer abgeschoren, worauf die gewaschenen Häute 2 Mal in Alaunbrühe gewalkt werden. Nach dem Trocknen und Ausrecken fettet man dann in der Wärme stark ein und zwar mit ca. 3 kg Fett auf eine grosse Haut.

3. Die Glacéledergerberei erfordert eine sehr sorgsame Vorbereitung der Häute. Sowohl das Enthaaren als auch das Entkalken ist unter möglichster Schonung der Haut vorzunehmen, die nicht zu lange im Kalk- und im Sauerbad verbleiben dürfen. Der Kalk muss aufs sorgsamste entfernt werden, da sonst das Leder durch Gypsbildung mürbe wird. Als Sauerbad dient gährende Kleie und vielfach noch gährender Hundekoth.

Die Nahrung zum Gerben von 100 Fellen enthält beispielsweise die Dotter von 50 Eiern und 5 kg Weizenmehl; man verrührt dieselben mit Kochsalzalaunlösung, in der auf 100 Thle. Alaun 40 Thle. Kochsalz und 600 Thle. Wasser kommen, zum steifen Brei und dann bis zur Honigkonsistenz, siebt ab und setzt etwas Karbolsäure hinzu. Die Felle werden in der lauwarmen Mischung so lange geknetet, bis dieselbe völlig aufgesogen ist.

Das Leder wird gereckt, bleibt 1 Tag liegen und wird dann getrocknet. Dann macht man es durch Stollen geschmeidig und verleiht der Narbe zwischen polirten Walzen ihren Glanz.

Zum Ersatz des Weizenmehls und der Eidotter ist ein Gemisch von Gyps, Kaolin etc. mit minderwerthigem Mehl und Glycerin vorgeschlagen worden. Die Eidotter sollen ferner Oelglycerinemulsionen und Türkischrothöl ersetzen.

4. Die Pelzwaarengerberei soll die Häute unter Schonung der Haare gerben. Als Gerbemittel dient wesentlich Kochsalz und die durch Gährung aus Kleie entstehenden organischen Säuren.

Zur Erläuterung des Verfahrens diene die von Brüggemann (D. 168. 397; s. Muspratt III, 1312) beschriebene Arbeitsweise beim Gerben kleiner Lammfelle (Schmaschen).

Die Felle müssen etwa 18 Stunden im Wasser weichen, doch nicht länger, weil sonst die Festigkeit des Haares leiden würde. Sie werden darauf aus der Weichkufe genommen und in reinem, womöglich fliessendem Wasser gespült. Nachdem das daran haftende Wasser ziemlich abgelaufen oder ausgepresst ist, werden je ein oder mehrere Felle, die Wollseite nach oben gekehrt, auf einer Tischplatte oder einem passenden Brett aus einander gelegt. Man kardätscht, d. h. man überstreicht oder kratzt mit einer der gröbsten Wollkratzen nun die Wollseite der Felle mit besonderer Berücksichtigung der schmutzigsten Stellen, jedoch mit der grössten Vorsicht, damit der Pelz nicht leide. Die schmutzigsten Stellen sind mit Seife einzureiben, die geseiften Stellen werden zusammengelegt und bleiben, um die Seife wirken zu lassen, ein paar Stunden liegen.

Nach dem Einseifen werden die Pelze, und namentlich die geseiften Stellen, von neuem kardätscht. Hiebei zeigt es sich, welche Theile der Pelze ein nochmaliges Seifen bedürfen, bei diesen wird es wiederholt, während die rein gewordenen in fliessendem Wasser sorgfältig reingespült werden. Nach genügender Reinigung wird das Fleisch und die faserigen Theile des Felles durch Ziehen über ein dazu bestimmtes, feststehendes, ziemlich starkes Eisen möglichst beseitigt. Dieses Fleischen hat auch den Zweck, die Fellchen recht dehnbar zu machen: es trägt daher viel zu ihrer späteren Weichheit und Geschmeidigkeit bei.

Die gefleischten Felle werden mit der Fleischseite aufwärts auf einem Tische ausgebreitet und an ihrer ganzen Oberfläche mit einer Lage von Gerstenschrot, oder statt desselben mit einer Mischung von 3 Thln. Weizenkleie und 2 Thln. Roggenmehl bedeckt. Nachdem der Kopftheil, Beine, Schwanz nach innen geschlagen sind, wird dann jedes einzelne Fell mit der Fleischseite einwärts zusammengerollt und in einen Bottich gelegt. Ist der Bottich mit Fellen gefüllt, so übergiesst man sie darin mit Kochsalzlösung von solcher Konzentration, dass ein Ei an der Oberfläche derselben schwimmt, und lässt sie 24 Stunden an einem kühlen, aber frostfreien Ort stehen. Nach dieser Zeit werden die Fellchen vorsichtig entrollt, so dass die eingestreuten Theile möglichst haften bleiben, und mit der Wollseite nach innen je einzeln flach zusammengelegt; die Kopfseite kommt dabei auf die Schwanzseite zu liegen. Hierauf packt man sie flach in ein Fass, wobei zu beachten ist, dass die in den Fellen haftende Brühe nicht durch etwaiges Drücken oder Pressen entfernt wird. 24 Stunden später legt man die Felle um, d. h. man bringt sie in ein anderes Fass und wiederholt dies Umpacken nun täglich, bis die richtige Gare erreicht ist, wozu bei kühler Witterung 14 Tage, bei warmem Wetter 10 Tage erforderlich sind. Ist die Gare eingetreten, so werden die Felle aus dem Fasse genommen, die daran haftenden Kleien- und Mehltheile abgeschüttelt, die Feuchtigkeit durch Drücken und Pressen entfernt, worauf die Felle nach dem Trocknen für die Appretur fertig sind.

Färben des weissgaren Leders. Ein grosser Vortheil des weissgaren Leders ist die Leichtigkeit, mit der es sich färben lässt.

Man färbt meist auf der Narbenseite, nachdem man das Leder zur völligen Reinigung brochirt, d. h. in lauwarmem, mit Eigelb versetzten Wasser durchgeknetet hat. Lichte Farben erhält es durch Eintauchen, stärkere durch Anstrich. Als Farbstoffe haben sich die pflanzlichen noch vielfach gegenüber den künstlichen bewährt; man wählt z. B. für Grün: Jodgrün und Pikrinsäure; Roth: Fuchsin und Pikrinsäure; Blau: Alkaliblau; Gelborange: Zwiebelschalenabkochung; Schwarz: Blauholzabkochung und Eisenvitriol; Braun: Gelbholz-, Blauholz- und Rothholzextrakt mit Alaun.

B. Eisenleder.

Eisenleder ist bereits im vorigen Jahrhundert bereitet worden, ohne dass ein befriedigendes Fabrikat erzielt wurde, da das Leder nicht hinlänglich zähe war und allmälig zerfiel. Bellford (D. 138. 310) wollte ein brauchbares Leder erhalten, indem er die Häute in eine Eisenoxydsalzlösung legte und durch Zusatz von Eisenoxyd, Thonerde oder Zinkoxyd eine Absorption des Eisenoxyds durch die Haut veranlasst. Knapp (D. 220. 381; 227. 86. 185; 229. 180; 238. 261) gerbt die Haut mit basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, das von der Haut leicht aufgenommen wird. Das Leder darf nicht mit Talg oder dergl. eingeschmiert werden, sondern mit Fettemulsionen und Eisenseife. Praktische Bedeutung hat die Fabrikation von Eisenleder kaum gewonnen.

C. Chromleder.

Chromleder wurde zuerst von Cavalie bereitet, indem er die Häute in einer Lösung von Kaliumbichromat und Alaun 4 Tage durchknetete und dann in Eisenvitriollösung 12 Stunden liegen liess; hiebei fand Bildung von Chrom- und Eisenoxyd statt, die neben Thonerde in der Haut abgelagert wurden. Heinzerling (D. 233. 86; 235. 51; 240. 71; 255. 451) arbeitet mit sehr verdünnten Lösungen von Chromsäure, Bichromaten etc. und unter Zusatz von Aluminiumsalzen und Kochsalz; die Häute verblieben mehrere Tage in dem Bad, das durch Salzzusatz immer konzentrirter gemacht wurde. Eine theilweise Fixirung des Gerbmaterials wurde dann durch Bäder von Baryumchlorid, Bleiacetat oder Seife bewirkt, worauf gewaschen, oberflächlich getrocknet, gereckt und gefettet wurde, indem man das Leder in warme Lösungen von Paraffin, Stearin etc. in Benzin brachte.

3. Sämischgerberei.

Bei diesem Gerbverfahren verwandelt man die Haut dadurch in Leder, dass man eine starke Fettschicht zwischen den Hautfasern ablagert. Durch einen eigenthümlichen Oxydationsvorgang entstehen Oxyfettsäuren, die so fest an der Faser haften, dass auch beim Waschen des Leders mit Seife keine Zersetzung desselben eintritt (Waschleder). Als Ausgangsmaterial für dieses besonders früher viel hergestellte Leder dienen Wildhäute, Ziegen- und Schaffelle etc.

Die Vorbereitung der Häute unterscheidet sich wesentlich dadurch von der oben beschriebenen, dass man nicht Fetthaut und Epidermis, sondern auch die Narbe abstösst, damit das Fett gleichmässig einziehen kann und das Leder die gewünschte Weichheit und wollige Beschaffenheit annehme.

Die durch Sauerbeize entkalkten Blössen werden gut ausgerungen, durchgewalkt und mit der Narbenseite nach oben auf Tische gelegt, wo sie mit Walfischthran besprengt werden. Nachdem man das Fett mit der Hand verrieben hat, werden je vier Häute zu einer Kugel zusammengerollt, die mit 11 anderen ebenso bereiteten Kugeln, im Troge eines Kalkhammers durchgewalkt wird. Nach mehrstündiger Bearbeitung nimmt man die Häute aus einander, ölt sie von neuem und wiederholt den Prozess so oft, bis kein Oel mehr aufgenommen wird. Wenn der eigenthümliche Fleischgeruch der Häute durch einen meerrettigartigen Geruch ersetzt wird, sind die Häute mit Oel gesättigt. Hirschfelle erhalten 12 Walken, dünnere Felle weniger. Je 12 Hammelfelle etc. nehmen bei jeder Fettung ca. 0,5 kg Oel auf.

Um das Fett besser in die Haut eindringen zu lassen, hängt man die Felle zwischen dem Walken und Fetten an der Luft auf, wobei Wasser verdunstet, und unterwirft sie schliesslich einem Gährprozess, indem man sie in einer Wärmekammer in Haufen zusammenlegt. Hiebei bilden sich Oxyfettsäuren, die Haut schwillt an und absorbirt leicht das anhängende Fett. Den Ueberschuss desselben entfernt man in Frankreich durch Auspressen, in Deutschland durch Emulgiren mit lauwarmer Pottaschenlösung; die hiebei entstehende fetthaltige Flüssigkeit heisst Weissbrühe und findet zum Bleichen von sämischgarem Leder Verwendung. Das durch Schwefelsäure aus ihr abgeschiedene Fett — Degras (s. w. u.) — dient zum Einfetten von lohgarem Leder.

Statt des Fettes soll neuerdings mit gutem Erfolg das ricinusölsulfosaure Natron der Türkischrothfärberei (s. das.) Verwendung finden (D. R. P. 35338 für Müller-Jakobs).

Das zugerichtete Sämischleder ist gelb und wird zuweilen — nach Benetzen mit Wasser, Seifenwasser oder Weissbrühe — an der Sonne gebleicht; auch mittelst Oxydationsmitteln soll man das Bleichen vornehmen können.

Gefärbt wird durch wiederholtes Eintauchen des noch feuchten Leders in sehr verdünnte warme Farblösungen, worauf man ihm durch eine Lösung von Eigelb und Alaun wieder Nahrung zuführen muss.

Verwendung findet das sämischgare Leder zu Militärlederzeug, waschledernen Handschuhen, Klavierledern, Beinkleidern etc.

Crownleder, fettgares Leder, wird durch Tränken der Blösse mit Rossfett etc. erhalten (vergl. Kathreiner, W. J. **1880**. 811).

Ein sehr haltbares Leder für Maschinenriemen, Tornister, Handschuhe liefert das nach Klemm's Verfahren bereitete Fettleder. Die enthaarte und entkalkte Blösse kommt erst in ein Alaunbad, wird gewaschen und dann mit einer Brühe aus Mehl, Hirn, Wasser und Kammfett gewalkt (D. **136**. 69; vergl. **129**. 305).

Pergament ist die von Schmutz, Haaren und Fleisch befreite Haut von jungen Kälbern, Schafen, Schweinen etc. Es ist schon im frühesten Alterthum dargestellt worden. Die gewaschenen und mit

Kalk enthaarten Häute werden in Rahmen straff ausgespannt, dünn geschabt und mit Kreide und Bimstein abgerieben. Durch Bestreichen mit Eiweiss, Gummi etc. verleiht man ihm zuweilen Glanz. Das Pergament ist wie Haut in feuchtem Zustand dem Verderben ausgesetzt. Verwendet wird es zu Trommelfellen, Büchereinbänden, Ersatz des Papiers für Urkunden, Sieben zum Körnen des Schiesspulvers etc.

Das vegetabilische Pergament (s. Bd. III) hat es grösstentheils verdrängt.

Untersuchung. 1. Bestimmung des Gerbstoffs.

Zahlreiche Methoden zur Gerbsäurebestimmung sind vorgeschlagen worden, ohne dass bisher ein allen Ansprüchen genügendes analytisches Verfahren zur Anwendung gekommen ist. Die Schwierigkeiten liegen vor allem darin, dass die verschiedenen Gerbmaterialien Gerbsäuren von verschiedenen Eigenschaften enthalten und eine Abscheidung der Säuren in Form gut charakterisirter Verbindungen bisher nicht gelungen ist; ausserdem erschwerten noch die Nichtgerbstoffe (Zucker, Gallussäure etc.) die Bestimmung.

a) Zur annähernden Bestimmung des Gerbstoffgehalts ist von v. Schröder[1]) ein Spindelverfahren ausgearbeitet worden, das auf der aräometrischen Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gerbmateriallösungen beruht.

b) Von anderen Methoden hat nur diejenige von Löwenthal und von Weiss Bedeutung.

α) Die erstere, sehr häufig angewandte, gründet sich auf der Oxydirbarkeit der Gerbsäuren durch Kaliumpermanganat. Es wird diejenige Menge desselben bestimmt, die erforderlich ist, eine mit Indigkarmin gefärbte Gerbstofflösung zu entfärben; dann wiederholt man den Versuch mit einem gleichen Theil der Gerbmateriallösung, die aber durch Hautpulver von Gerbsäure befreit ist. Die Differenz im Kaliumpermanganatverbrauch wird als Tannin berechnet.

Die Resultate des Löwenthal'schen Verfahrens sind nur bei absolut gleicher Arbeitsweise vergleichbar; direkt lassen sie sich nur für solche Materialien, die Gallusgerbsäure enthalten, gebrauchen und müssen bei der Analyse von Rinden im Holz mittelst der von v. Schröder[2]) aufgestellten Faktoren modifizirt werden.

β) Die von Weiss — unter Mitwirkung von Eitner u. A. — ausgearbeitete gewichtsanalytische Methode gründet sich darauf, dass man den Rückstand einer bestimmten Menge Gerblösung bestimmt, dann in der gleichen Menge die Gerbsäure mittelst Blösse entfernt und wieder den Rückstand bestimmt; alsdann entspricht die Differenz der vorhandenen Gerbsäure. Man arbeitet nach Fresenius (Fr. **28**. 110) mit einer klaren Lösung, die in 100 ccm 1 bis 1,3 g feste Substanz enthält; dieselbe wird eingedampft und bei 100° getrocknet. Dann werden 200 ccm mit 1 g Hautpulver (D. **246**. 136) 1 bis 1½ Stunden stehen gelassen, filtrirt, mit derselben Menge behandelt und dies Verfahren erst mit 1 g, dann mit 2 g Hautpulver wiederholt. Hierauf werden wieder 100 ccm eingedampft und bei 100° getrocknet.

Das Behandeln mit Hautpulver ersetzt man zweckmässig durch Filtriren über eine hohe Schicht Hautpulver.

An Stelle des obigen gewichtsanalytischen Verfahrens ist häufig auch die von Hammer (J. pr. **81**. 159; D. **159**. 300) eingeführte aräometrische Methode in Anwendung, nach welcher das spezifische Gewicht der ursprünglichen und der von Gerbsäure befreiten Gerblösung ermittelt wird; die Differenz beider entspricht der Menge der vorhandenen Gerbsäure. Die Methode liefert keine genauen Resultate.

Schwerlösliche Gerbsäure. Beim Behandeln der Gerbmaterialien mit kochendem Wasser ergiebt sich der Gesammtgehalt an Gerbsäure. Zur Ermittelung der vorhandenen schwerlöslichen Gerbsäure bestimmt man in dem mit kaltem

---

[1]) Einfache Methode zur Bewerthung von Gerbmaterialien (Tharandt 1890. Selbstverlag).

[2]) D. Gerber-Ztg. 1889 (10. November). — Eine Kritik der analytischen Verfahren s. D. **259**. 177. 228. 272.

Wasser erhaltenen Auszug die leichtlösliche Gerbsäure: alsdann ergiebt sich durch Differenz die vorhandene schwerlösliche Säure.

2. Lederuntersuchung[1].

Die eigentliche chemische Lederuntersuchung liegt noch sehr im Argen, meist werden nur die physikalischen Eigenschaften des Leders berücksichtigt.

Heinzerling (Grundzüge der Lederbereitung S. 188) bestimmt den Wassergehalt durch Trocknen bei 80 bis 90° im Strom trockener Luft.

Der Aschengehalt wird in üblicher Weise ermittelt; die Asche ist besonders auf Kalk und Beschwerungsmittel zu prüfen.

Das vorhandene Fett wird durch Verseifen und folgendes Zersetzen der Seife mit Salzsäure bestimmt. Die Menge desselben ist insofern von Interesse, als manches Leder durch übermässiges Einfetten beschwert wird.

Der Stickstoffgehalt von reinem Leder ist ca. 30%. Durch Ermittelung desselben erhält man daher einen Anhaltspunkt für die Reinheit der zu untersuchenden Lederprobe.

Die Gare des Leders bestimmt man durch Kochen mit Wasser unter Berücksichtigung des oben Gesagten.

Beschwert wird das Leder, indem man konzentrirte Lösungen von Chlorbarium, Chlorcalcium oder unreinem Stärkezucker auf die Aasseite desselben aufträgt. Durch Digeriren mit verdünnter Salpetersäure und Prüfung mit Silbernitrat lassen sich erstere leicht nachweisen. Um die Gegenwart des Stärkezuckers zu erkennen, digerirt man mit lauwarmem Wasser, entfernt die gelöste Gerbsäure mit Kupferacetat und kocht mit Fehling'scher Lösung.

Die physikalische Prüfung des Leders erfordert die Feststellung des spezifischen Gewichts, der Geschmeidigkeit etc., ferner der Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und besonders der Festigkeit.

Literatur: Herstellung des lohgaren Leders. Von L. Hoffmann. 1894; Grundzüge der Lederbereitung. Von Heinzerling.

Degras[2].

Gerberfett, Lederfett.

Wie oben beschrieben, erhält man Degras — oxydirten Thran — als Abfallprodukt der Sämischgerberei, indem man die entkalkten Häute abwechselnd mit Thran walkt und an der Luft aushängt, bis sie kein Oel mehr aufnehmen; hierauf werden sie einer Art Gährung in Wärmekammern unterworfen. Das Degras wird aus dem Leder erhalten, indem man es mit einem Messer abstreicht, und dann das Leder mit Soda- oder Pottaschelösung wäscht, die mittelst Schwefelsäure zerlegt wird.

Für dieses Weissgerber-Degras ist der grosse Gehalt an Wasser, Lederfasern und Asche, namentlich Sulfaten charakteristisch.

Degras nach französischer Methode wird dargestellt, indem man den Gerbeprozess kürzere Zeit vornimmt, so dass sich oxydirter Thran beim Eintauchen in Wasser unter starkem Druck auspressen lässt. Er kommt als Moellon in den Handel und stellt ein wesentlich reineres Produkt als der obige Degras vor.

Einen zweiten Antheil des Degras gewinnt man ebenfalls durch Waschen mit Alkalikarbonat und Zerlegen mit Säure.

Ein Sekunda-Degras — das aber noch zum echten Degras gerechnet wird — erhält man durch Mischen von Moellon mit Thran oder Talg resp. Palmkernöl.

---

[1]) Grundzüge der Lederbearbeitung, S. 188.

[2]) Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1892.

In Folge des grossen Bedarfs an Degras haben es sich besondere Gerbereien zur Aufgabe gemacht, dasselbe fabrikmässig zu bereiten. Man unterwirft Schaffelle, seltener Büffelfelle etc. ständig dem oben gekennzeichneten Einfettungs- und Oxydationsprozess, bis sie aufgebraucht sind (Heinzerling).

Eigenschaften. Degras ist eine halbflüssige Substanz von eigenthümlichem Geruch. Das spezifische Gewicht ist höher als dasjenige von Thran und beträgt nach dem Entwässern 0,945 bis 0,955. Der charakteristische Bestandtheil ist der sogen. Degrasbildner, der sich in echtem Degras in einer Menge von ca. 19% (12 bis 20%) vorfindet und das leichte Emulgiren mit Wasser bewirkt.

Der Degrasbildner ist eine braune, harzartige, verseifbare Substanz vom Schmelzpunkt 65 bis 67°, die sich dadurch von Fetten unterscheidet, dass sie in alkalischer Lösung durch Kochsalz nicht gefällt wird und sich in Petroleumäther nicht löst. Im Degras ist diese Substanz in verseifbarer Form enthalten, in welcher sie sich in Petroleumäther löst.

Der Degrasbildner ist nach Fahrion ein Gemisch von Oxyfettsäuren; nach Simand enthält er Stickstoff.

Echter Degras ist mit Haut- und Membrantheilchen verunreinigt, deren Menge jedoch nicht 5% übersteigen soll; er muss mindestens 12% harzartige Substanz (Degrasbildner) enthalten.

Zusammensetzung von Degras[1]).

a) nach Jean:

	1	2	3	4	5	6	7
Wasser	18,90	14.84	12,93	28,90	19,20	5.39	8,90
Asche	0,25	0,13	0,55	0,70	0.07	0,25	1,21
Hautfragmente	0,30	0,30	0,09	0,58	0,27	—	1,59
Oele	69,71	74,65	80,00	66,93	75,66	84,87	72,15
Unverseifbares	6,84	6,05	—	—	—	—	—
Harzartige Substanz	4,00	4,05	5,81	3,52	4,80	9,46	16,15

b) nach Simand:

Bezeichnung		Menge des Degrasbildners[2])	Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren °	Seife[2]) %	Lederfasern bezogen auf wasserhaltiges Degras %	Wasser %
Degras nach französischer Methode	1	19,14	18,0—28,5	0,73	0,07	16,5
	2	18,43	28,5—29,0	0,49	0,12	20.5
	3	18,10	31,0—31,5	0,68	0,18	12,0
Weissgerber-Degras	4	20,57	33,5—34,0	3,95	5,7	35,0
	5	18,63	27,5—27,0	3,45	5,9	28,0
	6	17,84	28,0—28,5	3.00	4,5	30,5

Betreffs Analyse des Degras sei auf Benedikt (l. c.) verwiesen.

[1]) Benedikt, S. 237; vergl. a. Jakobsen, D. 205.

[2]) Bezogen auf wasserfreie Substanz.

Einfuhr von Häuten und Fellen.

Jahr	Kalbfelle, grüne und gesalzene		Kalbfelle, gekalkte und trockene		Rindshäute, grüne und gesalzene		Rindshäute, gekalkte und trockene		Rosshäute, rohe		Schaf- und Ziegenfelle, rohe, behaarte		Schaf- und Ziegenfelle, enthaarte etc.		Felle für Pelzwerk, nicht von Pelzthieren		Felle für Pelzwerk von Pelzthieren; Vogelbälge	
	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark
1889	3561	2,3	6945	11,8	36033	19,8	18356	23,9	9446	10,4	9468	15,1	2930	9,4	693	5,2	2292	41,2
1890	4131	3,0	7521	14,3	37926	28,4	16824	20,2	8977	9,0	8023	14,0	2537	8,1	840	6,3	2263	35,1
1891	4679	4,0	7142	13,6	40540	28,4	19632	23,6	10239	7,5	10201	16,8	2687	8,6	750	5,5	2581	40,0
1892	4202	3,2	7234	14,5	42957	27,9	17737	22,2	9444	5,4	9206	14,7	2606	7,8	534	4,0	1934	30,0
1893	3710	2,8	8994	17,1	41799	27,2	20842	20,8	10689	7,1	10333	15,5	2610	7,0	794	5,6	2602	40,3
1894	4417	3,1	8307	16,6	47527	33,3	22230	18,9	13306	8,6	9745	13,2	2729	6,8	681	4,7	2154	33,0
1895	5006	4,5	9271	22,3	51091	51,1	22403	31,4	15353	12,3	11639	17,5	3186	8,6	856	5,9	2387	36,5
1896	4541	3,9	7531	16.6	46434	39,5	18362	22,0	12235	8,9	12759	19,1	3322	8,6	810	4,9	2343	35,9

Ausfuhr von Häuten und Fellen.

Jahr	Kalbfelle, grüne und gesalzene		Kalbfelle, gekalkte und trockene		Rindshäute, grüne und gesalzene		Rindshäute, gekalkte und trockene		Rosshäute, rohe		Schaf- und Ziegenfelle, rohe, behaarte		Schaf- und Ziegenfelle, enthaarte etc.		Felle für Pelzwerk, nicht von Pelzthieren		Felle für Pelzwerk von Pelzthieren; Vogelbälge	
	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark	Tonnen	Million. Mark
1889	1789	1,3	3666	7,0	13545	8,1	3708	5,0	1144	1,4	4936	8,4	69	0,2	279	2,4	1398	29,4
1890	1785	1,5	3543	7,1	18853	13,2	5261	6,6	1224	1,2	6019	11,1	83	0,3	181	1,5	1531	27,2
1891	1295	1,2	3210	6,4	17323	11,3	5399	6,7	1180	1,0	5037	8,8	46	0,2	208	1,8	1768	31,4
1892	1425	1,2	3899	8,2	16536	9,9	5881	7,6	1001	0,7	3921	6,7	51	0,2	111	0,9	1414	25,1
1893	1336	1,0	3758	7,5	18194	10,9	6439	6,8	769	0,6	3429	5,5	25	0,1	208	1,7	1455	25,8
1894	1357	1,0	3339	7,0	21980	15,4	8397	7,1	2413	1,7	3976	5,8	35	0,1	176	1,4	1613	28,4
1895	2034	1,8	3361	8,7	22930	20,6	6396	10,2	1187	1,6	3562	5,7	43	0,1	142	1,1	1655	29,1
1896	1507	1,3	3512	8,4	18926	15,1	5156	6,7	2555	2,8	3544	5,7	54	0,1	205	1,4	1525	26,8

Künstlicher Degras wird aus Thran unter Zusatz von Oelsäure, Talg, Harz, Wollschweiss etc. bereitet.

Wirthschaftliches. Die Ein- und Ausfuhr von Häuten und Fellen zeigt nebenstehende Tabelle.

An der Einfuhr von Häuten und Fellen betheiligten sich im Jahre 1896 vorwiegend folgende Staaten:

Frankreich (1506 Tonnen grüner und gesalzener Kalbfelle);
Russland (3320 Tonnen gekalkter und getrockneter Kalbfelle);
Argentinien (17293 Tonnen grüner und gesalzener Rindshäute);
Brasilien (6226 Tonnen grüner und gesalzener Rindshäute);
Britisch-Ostindien (7830 Tonnen gekalkter und getrockneter Rindshäute);
Gross-Britannien (3188 Tonnen roher Rosshäute);
Oesterreich-Ungarn (3202 Tonnen behaarter Schaf- und Ziegenfelle);
Gross-Britannien (1884 Tonnen enthaarter Schaf- und Ziegenfelle).

Ausgeführt wurde vorwiegend nach

Frankreich (1815 Tonnen gekalkter und trockener Kalbfelle);
Oesterreich-Ungarn (4894 Tonnen grüner und gesalzener Rindshäute);
Russland (4968 Tonnen grüner und gesalzener Rindshäute);
Russland (1827 Tonnen gekalkter und trockener Rindshäute);
Oesterreich-Ungarn (1697 Tonnen gekalkter und trockener Rindshäute);
Belgien (788 Tonnen Schaf- und Ziegenfelle);
Russland (375 Tonnen Felle zur Pelzwerkbereitung).

Ein- und Ausfuhr von Leder.

Jahr	Handschuhleder, Corduan, Maroquin				Sohlleder			
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
	Tonnen		Millionen Mark		Tonnen		Millionen Mark	
1889	702	3418	5,1	30,8	2259	449	3,8	0,8
1890	739	3719	5,9	33,5	1955	449	4,9	0,9
1891	636	3942	5,1	35,5	1756	531	3,5	1,1
1892	684	3935	5,5	35,4	1702	437	4,3	0,9
1893	701	4232	7,0	42,3	1709	433	3,8	0,8
1894	741	4223	7,0	40,1	1682	602	3,6	1,1
1895	848	5010	8,9	52,6	1796	776	5,0	1,8
1896	945	4466	9,0	42,4	1680	840	4,0	1,7

Im Jahre 1896 wurde am meisten Handschuhleder, Corduan und Maroquin aus Frankreich (587 Tonnen), am meisten Sohlleder aus Chile (1436 Tonnen) eingeführt.

Ausgeführt wurde 1896 am meisten Handschuhleder, Corduan und Maroquin nach England (1218 Tonnen).

Bender.

Leim[1].

Leim ist das aus thierischen Bindegeweben, Knorpelsubstanz der Knochen, Sehnen und Häute etc. beim Kochen mit Wasser entstehende Produkt, das zu dem Ausgangsmaterial, dem leimgebenden Gewebe, in ähnlicher Beziehung steht, wie Stärkekleister resp. Stärkelösung zu den Stärkekörnern.

Beim Kochen mit Wasser verliert das leimgebende Gewebe seine Struktur, quillt auf und löst sich allmälig. Das Charakteristische der entstandenen Lösung ist ihre Fähigkeit, nach dem Erkalten eine elastische, stark klebende Masse — Leimgallerte — zu bilden, die nach dem Austrocknen eine hornige, durchscheinende Substanz zurücklässt, die als Leim oder in reinstem Zustand als Gelatine bezeichnet wird.

Zusammensetzung des Leims. a) Der Hauptbestandtheil des beim Kochen von Knochenknorpel, der Lederhaut, der Fischschuppen etc. entstehenden Leims ist das Glutin. Je nach seiner Darstellung zeigt es etwas abweichende Zusammensetzung und enthält ca. 49 % Kohlenstoff, 7 % Wasserstoff, 18 % Stickstoff, 26 % Sauerstoff; es ist also fast genau so wie das leimgebende Gewebe, aus dem es entstanden ist, zusammengesetzt. Bleunart leitet für ihn die Formel $C_{76}H_{124}N_4O_{29}$ ab.

Im reinsten Zustand[2]) ist Glutin eine fast farblose, geruch- und geschmacklose, glasartige, wenig elastische Masse, die schwerer als Wasser ist und sich an der Luft nicht verändert. Im feuchten Zustand fault sie nach einiger Zeit.

In Weingeist, Aether und Oelen löst sie sich nicht, dagegen leicht in warmem Wasser, und die Lösung gelatinirt noch bei einem Gehalt von 1% Glutin. In kaltem Wasser löst sich Glutin nur sehr wenig, es quillt auf, indem es 40% Wasser absorbirt und wird undurchsichtig. Die Glutinlösung diffundirt nicht; durch Weingeist wird das Glutin als elastische Masse abgeschieden.

Die technisch wichtigste Eigenschaft der Leimlösungen ist, dass sie nach anhaltendem Kochen nicht mehr gelatiniren; auch beim Kochen mit sehr verdünnten Kalklösungen tritt dieselbe Erscheinung auf.

Beim trockenen Erhitzen schmilzt es, bläht sich auf und zersetzt sich unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs. Bei der trockenen Destillation entsteht eine wässerige Lösung von Ammoniumkarbonat und ein dickes Oel, das Ammoniumsalze (Karbonat, Sulfid, Cyanid) und organische Basen (Anilin, Methylamin etc.) enthält.

Gallusgerbsäure und die meisten übrigen Gerbsäuren bilden in

---

[1]) Ueber Kleberleim, Eiweissleim, Schuhmacherleim s. bei Weizenstärke (Bd. III); Caseïnleim bei Käse.

[2]) Aus Leim bereitet, indem man ihn mit kaltem Wasser wäscht, in warmem Wasser löst, filtrirt, mit Alkohol fällt und den gelösten Niederschlag durch Diffusion von Salzen etc. befreit.

Lösungen, die nur 0,005% Gallerte enthalten noch einen weissen, an der Luft sich bräunenden Niederschlag und ist daher ein ausgezeichnetes Reagenz auf Leim; ob der Niederschlag konstante Zusammensetzung zeigt, ist noch nicht erwiesen. Gegen starke chemische Agentien verhält sich das Glutin ähnlich wie die Proteïne; über die Reaktionen mit Säuren und Metallsalzen s. beim Chondrin.

b) Chondrin. Ein anderes Verhalten als die aus Knochenknorpel, Häuten etc. gekochte Gallerte, die wesentlich Glutin enthält, zeigt diejenige aus permanenten Knorpeln (Nasen-, Kehlkopf-, Rippen-, Gelenkknorpeln), welche den sogen. Knorpelleim liefert. Derselbe enthält wesentlich Chondrin, eine Substanz, die wie Glutin in Lösung gelatinirt, durch Alkohol und Gerbsäure gefällt wird, aber eine wesentlich geringere Klebekraft besitzt und daher technisch nicht dargestellt wird (Ost). Ausserdem wird die Lösung — im Gegensatz zu derjenigen von Glutin — durch Holzsäure, Essigsäure und viele Metallsalze gefällt. Seiner Elementarzusammensetzung nach zeigen beide keinen erheblichen Unterschied.

Geschichtliches. Die Fabrikation von Leim für technische Zwecke ist eine alte deutsche Industrie. Schon in alten Zeiten war Kölnerleim aus Häuten ein hochgeschätzter Handelsartikel. Etwa um die Mitte unseres Jahrhunderts wurde die durch Liebig und andere Forscher gewonnene Erkenntniss, dass Leim einen integrirenden Bestandtheil der Fleischnahrung bildet, in der Weise technisch verwerthet, dass, zunächst von Frankreich und England aus, farb-, geruch- und geschmacklose Leimsorten unter dem Namen Gelatine für Speisezwecke und als Ersatz der Hausenblase in den Handel gelangten. Diese Industrie fand bald in Deutschland Eingang. Nachdem besonders durch J. Müller erwiesen war, dass der Leim ein Gemisch verschiedener Substanzen ist und daher je nach dem Rohmaterial und der Darstellungsmethode für verschiedenartige Verwendung ungleich geeignet ist, gewann die Leimfabrikation eine erhöhte Vielseitigkeit. Von besonderer Wichtigkeit war ferner die Erfahrung, dass man aus Knochen durch Ausziehen mit verdünnten Säuren die Phosphate gewinnen und den zurückbleibenden Knorpel auf Leim verkochen kann. So kam die Leimfabrikation in Beziehung zur Herstellung der Phosphorverbindungen und speziell der durch Lawes in die Technik eingeführten Superphosphatdünger.

Die Fabrikation der Gelatine, welche hauptsächlich aus Hautabfällen hergestellt wird, trat in ein neues Stadium durch die Erkenntniss der wichtigen photographischen Eigenschaften dieser Substanz. Ihre Fähigkeit, im Gemisch mit Chromaten durch Belichtung unlöslich zu werden, die Mungo Ponton entdeckte und Poitevin zuerst benutzte, führte zu ihrer Anwendung im Pigment-, später im Lichtdruck und in den verschiedenartigen photomechanischen Verfahren. Noch mehr erweiterte sich ihr Anwendungsgebiet durch die Beobachtung des englischen Arztes Maddox, dass Gelatine das günstigste Material für die Herstellung haltbarer Trockenplatten für den photographischen Negativprozess ist. Bald verdrängte die Bromsilbergelatine-Trockenplatte den Kollodionprozess, und der Verbrauch an Gelatine nahm noch zu, als die Gelatine auch im photographischen Positivprozess dem Eiweiss erfolgreiche Konkurrenz machte. Damit wuchsen aber auch die an die Reinheit der Gelatine gestellten Anforderungen. Für photographische Zwecke muss die Gelatine nicht nur vollkommene Farblosigkeit und Durchsichtigkeit, sondern auch völlige Freiheit von Beimengungen zeigen, welche Silbersalze reduziren können. Diesen Anforderungen entspricht die deutsche Gelatinefabrikation in vollem Maasse; sie beherrscht daher heute den Weltmarkt und liefert fast den gesammten Bedarf des In- und Auslandes. (Vergl. Führer durch die Ausstellung der Chemischen Industrie Deutschlands in Chicago 1893 von Otto N. Witt.)

Leim wird hergestellt aus Häuten und Leder, Knochen, Fischschuppen etc.

A. Die Leimbereitung aus Häuten oder Leder ist die älteste und wichtigste. Man verwendet als Rohmaterial vorzugsweise die Abfälle von der Gerberei: Oberhaut, Hautlappen, Ohren-, Kopf-, Schwanz-, Fusshäute, ferner Hasen- und Kaninchenfelle, Abfälle von Schlächtereien und Abdeckereien etc.

Die Materialien für die Leimbereitung — das Leimgut — sollen in ungefaultem Zustand angefahren und frisch verarbeitet werden.

Wird in dieser Weise der Betrieb geleitet, so belästigt eine Leimfabrik die Umgegend nicht, während bei der Verarbeitung fauliger Materialien, wie es vielfach üblich ist, die Fabrik zur Plage der Anwohner wird. Zweckmässig legt man die angefaulten Häute etc. in Cisternen mit Karbolsäurelösung und konservirt die frischen Häute in gleicher Weise.

Die Einzeloperationen der Leimbereitung sind folgende:

I. Vorbereitung und Reinigung durch Kalkmilch resp. schweflige Säure;
II. Versieden des Leimguts;
III. Reinigung der Leimbrühe und Formen der Leimgallerte;
IV. Trocknen der Gallerttafeln.

I. Die Abfälle sind möglichst von Blut, Fleisch und Fett zu befreien, da dieselben die Klärung erschweren und die Qualität des zu erzielenden Leims beeinträchtigen würden. Nachdem sie nöthigenfalls gewaschen sind, behandelt man sie daher mit Kalkmilch, die das Fett verseift, das Fleisch und Blut löslich macht und noch insofern eine günstige Wirkung ausübt, als sie die Lösung der leimgebenden Gewebe fördert. Man wirft das Leimgut in grosse Botticke, die zum Theil mit Kalkmilch aus 1 Thl. Kalk und 50 Thln. Wasser gefüllt sind und lässt sie unter häufigem Umrühren der Kalkmilch hier 2 bis 3 Wochen verweilen. Soll das Material nicht sofort verarbeitet werden, so wird es nach dem Behandeln mit Kalkmilch auf Trockenböden getrocknet und liefert dann den transportfähigen Rohleim, der vielfach in grossem Maassstab hergestellt wird (D. 125. 236).

Dem Kalken schliesst sich ein sorgfältiges Waschen an, das zur Entfernung des gelockerten resp. gelösten Fleisches, Blutes und Fettes führen muss, und bei dem jeder Kalküberschuss sorgsam zu beseitigen ist. Am zweckmässigsten bedient man sich zu dem Ende besonderer Waschmaschinen (vergl. Bd. III); der beim Waschen abfallende Kalkschlamm dient als Düngemittel.

Um den letzten Rest des Kalkes zu entfernen, dessen schädliche Wirkung oben erwähnt ist, setzt man das gewaschene Leimgut einige Zeit der Luft aus, wobei das unschädliche Calciumkarbonat gebildet wird, oder man legt es in Sauerbäder, z. B. gebrauchte Lohbrühe oder in eine Lösung von schwefliger Säure. Im letzteren Fall findet gleichzeitig ein Bleichen statt, das andere Fabriken mit Chlorkalkbädern bewerkstelligen. In allen Fällen muss dem Säuern ein abermaliges Waschen folgen. Amerikanische Fabriken ersetzen das Kalken durch ein Behandeln mit schwefliger Säure, wodurch das Leimgut sich leichter beim Kochen mit Wasser löst und der Leim heller wird.

II. Versieden des Leimguts. Das Auskochen des Leimguts mit Wasser soll nur so lange erfolgen, bis der Leim gelöst ist, und die Menge des Wassers darf nicht so gross sein, dass es verdampft werden muss. Vielmehr soll die erhaltene Leimbrühe genügend konzentrirt sein, um beim Erkalten zu erstarren, denn anhaltendes Kochen von Leimlösungen schädigt deren Qualität.

Sehr unrationell ist das Auskochen des Leimguts über freiem Feuer in einem mit Sieb versehenen Kessel, das Ausschmelzen. Nach-

dem allmälig bis zum Sieden des Wassers erhitzt worden ist, wird das Leimgut in eine gallertartige Masse verwandelt, die sich weiterhin in Wasser löst, während sich oben Fett, Kalkseife, Eiweiss abscheiden, die zeitweise abgeschöpft werden.

Zweckmässiger nimmt man das fraktionirte Schmelzen vor, wobei die Leimlösung nur kurze Zeit erhitzt wird. Zu dem im Kessel befindlichen Leimgut giebt man nur sehr wenig Wasser zu, so dass man sehr bald eine konzentrirte Leimbrühe abziehen kann. Dann wiederholt man den Prozess so oft, bis das Material erschöpft ist und man schliesslich nur Leimwasser erhält, das zum Ausziehen einer neuen Portion Leimgut Verwendung findet. Jeder der erhaltenen Auszüge enthält eine andere Qualität und wird für sich verarbeitet; am besten ist die zuerst gewonnene Leimlösung.

Durch Anwendung von direktem oder indirektem Dampf lässt sich die Extraktion des Leimgutes sehr beschleunigen und auch eine bessere Qualität des Leims erzielen. Mit gutem Erfolg wendet man zu diesem Zweck die Terne'schen geschlossenen Kochkessel an. In diese giebt man Wasser und bringt das Leimgut auf einen Siebboden; geheizt wird zunächst mit direktem Dampf, der von unten zugeleitet wird, bis das Wasser siedet; dann wird mit indirektem Dampf durch eine unten im Kessel befindliche Schlange geheizt. Das Kochen in dem Terne'schen Kessel bietet noch den Vortheil, dass man die entwickelten übelriechenden Gase durch eine besondere Röhrenleitung direkt in die Feuerung leiten kann. Der Druck im Apparat darf nicht 1,5 Atm. übersteigen, da sonst der Leim minderwerthig wird.

Ohne Anwendung von Wasser mit Dampf allein extrahirt man ein sehr gutes Fabrikat; man erhält sehr konzentrirte Leimlösungen, die den Dampfleim liefern.

Wird beim Extrahiren des Leimguts unter vermindertem Druck und daher bei niedriger Temperatur gearbeitet, so erhält man ein von Zersetzungsprodukten des Glutins völlig freien, sehr wirksamen Leim. Solche Vakuumapparate sind namentlich in Amerika in Anwendung.

Die üblen Gerüche, wie sie sich beim Auskochen von angefaultem Material entwickeln, macht man ähnlich, wie beim Talgausschmelzen beschrieben (Bd. III), unschädlich, indem man sie verbrennt.

Das zurückbleibende extrahirte Leimgut wird als Düngemittel verwerthet.

III. Verarbeitung der Leimbrühe. Die erhaltene trübe Leimbrühe enthält ca. 10 bis 20% Leim. Um sie zu klären, überlässt man sie einige Zeit sich selbst, nachdem man sie in hölzerne Kufen abgefüllt hat, die mit einer Isolirschicht umgeben sind, um eine recht allmälige Abkühlung zu bewerkstelligen.

Zur völligen Klärung filtrirt man die Leimbrühe und entfärbt event. durch Filtriren über Knochenkohle. Die Anwendung von Alaun zum Klären, wodurch Kalk, Eiweissstoffe etc. entfernt werden, ist insofern bedenklich, als derselbe die Klebekraft beeinträchtigt. Im Handel zieht man häufig trüben und gefärbten Leim einem klaren und weissen vor, da man bei letzterem in Folge der erforderlichen Behandlung mit Chemikalien geringere Klebekraft voraussetzt.

Nach geeigneter Vorbereitung wird die noch warme Leimbrühe zum Erstarren in die Leimtröge gegossen, d. s. hölzerne Kasten von

ca. 1 m Länge, ca. 0.25 m Breite und 0.21 m Tiefe, die oben grössere Oberfläche als unten haben.

An Stelle der hölzernen Leimtröge verwendet man jetzt vielfach solche aus Eisen. Die Erstarrung des Leims fördert man durch Abkühlung der Tröge mit kaltem Wasser.

Nach 12 bis 18 Stunden ist so viel Wasser verdunstet und die Masse soweit abgekühlt, dass sie zu einem Block von Leimgallerte erstarrt. Man zertheilt den Leimblock durch Draht mit der Leimsäge oder mit dem in Fig. 58 abgebildeten Schneidebrett.

Der mit parallelen Drähten versehene Rahmen *B* lässt sich in zwei Nuthen *a* auf dem Brett *A* verschieben, auf das man den Leimblock legt; bei der Bewegung von *B* zerschneidet der Draht den Block in einzelne Scheiben.

Das mit Verlusten verbundene Zerschneiden der Blöcke wird vermieden, wenn man die Brühe in Formen von der gewünschten Grösse

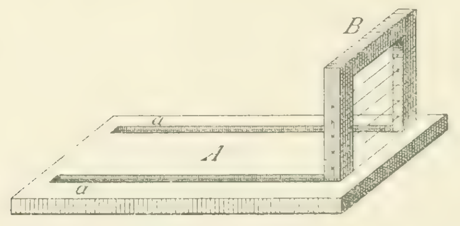


Fig. 58. Schneidebrett.

der Leimgallertscheiben giesst; in diesen findet ausserdem die Erstarrung viel schneller statt, zumal wenn der Kühlraum durch Eismaschinen auf 0 bis 5° abgekühlt wird.

Die in der einen oder anderen Weise erhaltenen Leimgallertscheiben werden, bevor sie zum Trocknen kommen, mit dem Messer in kleinere Tafeln zerschnitten, wie sie für den Konsum gewünscht werden.

IV. Das Trocknen der Gallerttafeln findet in luftigen, trockenen Räumen statt; die Tafeln ruhen auf Bindfadennetzen, die zwischen Holzrahmen ausgespannt sind. Man trocknet am besten bei mittlerer Temperatur, da die Tafeln im heissen Sommer zerfliessen und bei Frostkälte zerspringen würden. Geht die Austrocknung zu schnell von statten, so ziehen sich die Tafeln zusammen und bekommen Sprünge, im anderen Fall tritt leicht ein Faulen ein.

Haben die Tafeln halbharte Konsistenz erhalten, so stösst man in jede ein Loch, zieht sie an einem Bindfaden auf und trocknet sie in einer geheizten Kammer völlig aus. Den fertigen Tafeln verleiht man dadurch ein glänzendes Aussehen, dass man sie noch einmal in warmes Wasser taucht und dann abbürstet. Ihr Wassergehalt ist ca. 15%.

Um von den Einflüssen der Witterung möglichst frei zu sein und den Betrieb länger als nur wenige Monate führen zu können, sind in grösseren Leimfabriken besondere geheizte und ventilirte Trockenräume für die Gallerttafeln eingerichtet. Fleck (Fabrikation chemischer Produkte aus thierischen Abfällen. Braunschweig 1872) beschreibt dieselben folgendermassen:

Die Trockenräume sind 2 bis 3 m hohe, 10 bis 15 m lange und breite, mit Holz möglichst ausgekleidete Säle, welche, nicht allzuweit von dem Dampfkessel entfernt, den abziehenden Dämpfen vermittelst einer dem letzteren zugeneigten, an den Wänden cirkulirenden Röhrenleitung den Durchgang gestatten, so dass das Kondensationswasser zum Kessel zurückfliessen kann. Parallel mit den Heizröhren und wo möglich von ihnen umschlossen, münden am Fussboden Luftzüge ein, welche durch Schieber und Klappen beliebig geöffnet werden können; sie entsprechen einer eben so grossen Anzahl in der Decke oder dem Gesimse angebrachter Abzugsöffnungen, durch welche die von unten eintretende, im Innern des Raumes erwärmte und mit der Feuchtigkeit, welche sie von den Leimplatten aufgenommen, beladene Luft entweichen kann. Die Leimhorden sind auf dicht über einander liegenden Lattengerüsten so aufgestellt, dass Spielraum genug für die Umstellung der ersteren übrig bleibt, ohne dass man an nutzbarem Raume zu viel einbüsst. Die dem Fussboden am nächsten liegenden, von der eintretenden trockenen Luft getroffenen Horden werden natürlich am schnellsten austrocknen, so dass sie nach 18 bis 24 Stunden entfernt und die oberen an ihre Stelle gesetzt werden können, um neuen Platz zu machen. Mit zunehmender Luftwärme mässigt man entsprechend die Dampfheizung und unterlässt dieselbe ganz und gar, wenn die Lufttemperatur auf 15 bis 20° gestiegen ist. Die günstigste Lage für die Trockenräume ist die Nordseite. In den heissesten Monaten Juli und August muss die Leimfabrikation eingestellt werden, da die Gallerte bei zu hoher Temperatur zerfliesst, auf die auf den unteren Horden liegenden Tafeln herabtröpfelt und ausserdem sehr schnell in Fäulniss übergeht. An Stelle der Dampfheizung verwendet man auch Luftheizung mit gutem Erfolg.

Auf den Leimtrockenapparat von Scheidemantel (D. R. P. 17365) sei verwiesen.

Die Austrocknung des Leims soll nach Fleck durch Zusatz von leicht löslichen Salzen, den Sulfaten des Natrons, Magnesiums etc., befördert werden. Die Gallerte kommt, mit Leinen eingeschlagen, zwischen zwei Schichten des Salzes und giebt ihr Wasser ab, das in Form einer Salzlösung abfliesst.

Die Ausbeute an trockenem Leim ist von Häuten bis zu 50%, von Hautabfällen der Gerbereien 40 bis 45%. Schwere Büffelhäute geben am meisten Leim und die beste Qualität; Schafhäute und Ziegenfelle geben geringere Ausbeute, und auch die Qualität ist schlechter. Lohgares Leder lässt sich schlecht verwerthen, weissgares besser.

Der am meisten geschätzte Lederleim ist der Kölner Leim, ein heller, stark klebender Leim, den man aus Häuten, die man mit Chlorkalk gebleicht hat, bereitet.

B. Knochenleim. Die Knochen enthalten ausser Wasser, Fett und Mineralstoffen (Kalkphosphaten) 15 bis 50 leimgebende Gewebe (Knochenknorpel).

Die Fabrikation ist meist mit der von Knochenmehl (s. Dünger Bd. III) oder Phosphor (Bd. I) vereinigt. Man arbeitet technisch [1]) wesentlich nach zwei Verfahren:

[1]) Als Nahrungsmittel wurde früher in Frankreich schwache Leim-

1. Lösen der Mineralsubstanz des Knochens durch Säure und Verkochen des zurückbleibenden Knorpels zu Leim. (Die saure Lösung der Kalkphosphate wird auf Phosphor oder Düngemittel verarbeitet.)

2. Dämpfen der von Fett befreiten Knochen (s. Bd. III) mit Wasser und Dampf und Einkochen der Leimbrühen. (Die entleimten Knochen dienen zur Bereitung von Knochenmehl, eines Düngemittels.)

1. Häufig wird der Leim aus entfetteten, mit Salzsäure von Mineralstoffen befreiten Knochen bereitet. Zu dem Ende hängt man die in Körbe gepackten, klein geschlagenen und gewaschenen Knochen in Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,05, bis sie völlig erweicht sind, die Kalksalze gelöst sind und durchscheinender Knochenknorpel zurückbleibt. Letzterer wird gewaschen, mit Kalkwasser neutral gemacht, wieder gewaschen und dann, wie oben beschrieben, auf Leim verkocht.

Man verwendet auf 100 kg Knochen 400 l Salzsäure. Die Ausbeute ist bei festen Knochen ca. 15%, bei lockeren ca. 20 bis 25% trockener, werthvoller Gallerte.

Die salzsaure Lösung der Kalkphosphate wird eingedampft und auf Kalkphosphat für die Phosphorfabrikation (s. Bd. I) verwerthet oder man fällt sie mit wenig Kalk und benutzt den Niederschlag — präcipitirtes Knochenmehl — als Düngemittel [1]).

2. Die Leimarten, die durch Dämpfen der entfetteten, aber nicht von Mineralsubstanz befreiten Knochen (Ueber Knochenentfettung siehe Bd. III) gewonnen sind, stehen den in obiger Weise erhaltenen Sorten nach, da der Auskochprozess längere Zeit fortgesetzt werden muss und hiebei das Glutin Zersetzungen erleidet.

Die Knochen werden gebrochen, mit Benzin entfettet, zur leichteren Entleimung und Zerkleinerung trocken gedämpft, durch Drehen in Trommeln von Schmutz, Fleisch etc. befreit und in Schrot verwandelt, das man mehrmals mit gespanntem Wasserdampf und Wasser auskocht. Die erhaltenen Leimbrühen werden mit Dampf oder besser im Vakuum konzentrirt, etwas durch Einleiten von schwefliger Säure entfärbt und dann wie oben beschrieben auf Leim verarbeitet.

Von Entleimapparaten sei die Zwillinger'sche Konstruktion (D. 238. 322; s. Muspratt's Bd. V, 37) beschrieben (Fig. 59):

Die beiden Dämpfer *A* und *B* werden auf 3/4 ihrer Höhe mit etwa 1800 kg Knochen, dann fast ganz mit kaltem Wasser gefüllt, die Zuflussröhren *N* und *n* geschlossen und das Wasser wieder unten abgelassen, um die Knochen zu waschen. Nun leitet man durch das Rohr *D* Dampf in den Dämpfer *A*, lässt aber den Hahn *Y* offen, bis hier reichlich Dampf ausströmt, und durch etwas aufgelöste schmutzige Gallerte weisslich gefärbtes Wasser abfliesst. Der Hahn *Y* wird dann geschlossen, der Dampfhahn *O* aber so lange offen gehalten, bis die Spannung im Dämpfer 2,3 Atm. erreicht, welcher Druck 1 1/2 Stunden lang unverändert erhalten wird. Die dabei gebildete Gallerte lässt man alle Viertelstunde durch den Hahn *Y* abfliessen. Nun schliesst man den Hahn *O* und lässt den Dampf von *A* aus durch das Rohr *a* nach

---

brühe nach d'Arcet's Vorschlag durch Auskochen der Knochen mit Wasser im Papin'schen Topf dargestellt

[1]) Das abfallende Knochenmehl findet als Dünger Verwendung. Ist die Leimgewinnung aus dem Schrot nicht rentabel, so dient dasselbe zur Knochenkohlebereitung.

dem Dämpfer *B* übertreten, schliesst den Hahn *X* und öffnet den Lufthahn *E*, um allen Dampf aus *A* abzulassen, worauf man durch Oeffnen des Hahnes *o* die Knochen im Behälter *B* wie vorher in *A* dämpft. Dann lässt man aus einem höher liegenden Behälter 1200 l kochendes Wasser in den Dämpfer *A* treten, schliesst den Hahn *N*, öffnet die Hähne des Rohres *c*, so dass die durch das Rohr *L* zugeführte gepresste Luft in den Dämpfer unten durch das Sieb *S* einströmt und das heisse Wasser 1/2 Stunde lang bei 3 Atm. in Wallung erhält. Durch zeitweiliges Oeffnen des Lufthahnes *E* hält man den Druck gleichmässig auf 3 Atm.

Inzwischen sind die Knochen im Behälter *B* fertig gedämpft. Man lässt den Dampf durch den Hahn *e* ab, drückt die Gallerte aus

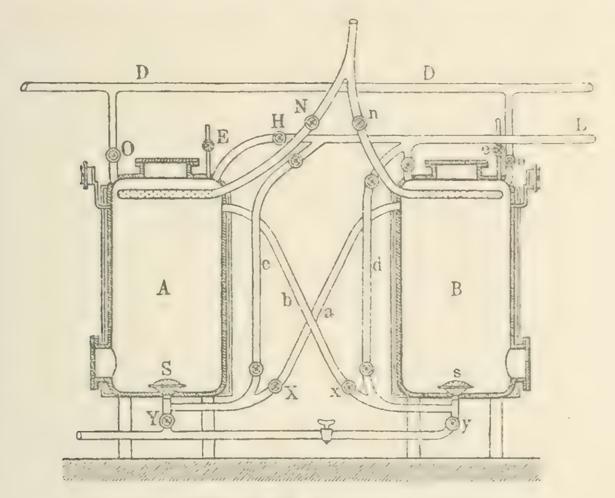


Fig. 59. Entleimapparat.

dem Dämpfer *A* durch das Rohr *a* nach *B*, schliesst die Hähne *X*, *H* und *e* und öffnet die Hähne des Rohres *d*, damit hier in gleicher Weise die gepresste Luft durch das Sieb *s* von unten drücken kann. Es werden dann die letzteren Hähne geschlossen und *h* geöffnet, so dass die Luft auch von oben 1/2 Stunde lang bei 3 Atm. drückt. Während der Zeit hat man die Knochen im Behälter *A* zum zweiten Male 1 1/2 Stunden lang gedämpft, die gebildete Gallerte wird hierauf, sowie bei jedem folgenden Dämpfen, halbstündig entfernt; schliesslich wird der Dampf abgelassen. Die jetzt 22 bis 23%ige Gallerte des Dämpfers *B* wird nach *A* zurückgedrückt, 1/2 Stunde lang von unten und ebenso lange von oben durch gepresste Luft auf 3 Atm. erhalten, und dann mit 26 bis 27% ins Vakuum gelassen, um mit der aus dem Dampfe gewonnenen Gallerte auf 40 bis 45% konzentrirt zu werden.

Während dieser Zeit sind auch die Knochen in *B* zum zweiten Male gedämpft, dann der Dampf abgelassen und 1000 kg kochendes Wasser eingelassen, welches durch Pressluft ebenso lange wie vorher unter einem Drucke von 3 Atm. erhalten wird. Inzwischen sind die Knochen in *A* zum dritten Male gedämpft; nach einer Stunde wird der Dampf abgelassen, worauf die in *B* enthaltene Gallerte nach *A* kommt,

hier wieder auf gleiche Weise wie früher eine Stunde lang auf 3 Atm. gebracht und schliesslich mit einer Dichte von 18 bis 19% ins Vakuum zum Konzentriren abgelassen wird.

Auf die inzwischen zum dritten Male gedämpften Knochen im Behälter *B* lässt man 1000 kg heisses Wasser fliessen, drückt dieses nach geschehener Einwirkung auf die zum vierten Male gedämpften Knochen des Behälters *A* und schliesslich die erhaltene Gallerte zum Verdampfen ins Vakuum. Auch die Knochen des Behälters *B* werden zum vierten Male gedämpft, mit 800 kg Wasser ausgezogen, die Lösung wird auf die nochmals gedämpften Knochen nach *A* gedrückt und dann ins Vakuum. Die Knochen im Behälter *B* werden zum fünften Male gedämpft; der letzte Rest der Leimlösung wird mit gepresster Luft abgedrückt.

Nach diesem Verfahren sollen weiche, frische Knochen 20%, harte, feste Knochen 15% Leim geben. Naturgemäss werden bei demselben die Brühen bei jeder Extraktion schwächer, und es werden daher die letzten mit verhältnissmässig geringem Leimgehalte zur Verdampfung kommen, wodurch ein grosser Verbrauch an Feuermaterial entsteht und ein langes Verweilen der Flüssigkeit im Vakuum bedingt wird. Es dürfte sich daher gewiss empfehlen, eine grössere Zahl, etwa sechs Dämpfer, zu einer Batterie zu verbinden, wobei der Betrieb so zu leiten sein würde, dass aus dem letzten Gefässe der Reihe regelmässig eine hochkonzentrirte Brühe abgelassen werden würde, während die Knochen des ersten Gefässes völlig erschöpft würden.

Büttner (D. R. P. 32955; s. D. 258. 123) hat einen Apparat konstruirt, in dem man entfetten, dämpfen, entleimen und die Leimbrühe eindampfen kann.

Durch den oben angeführten Entleimungsprozess werden den entfetteten Knochen ca. 16% Leim entzogen; ca. 8% bleiben zurück.

Die entleimten Knochen werden in Mehl verwandelt, das als Düngemittel Verwendung findet. Zum Unterschied von normalem (unentleimtem) Knochenmehl, das stickstoffreicher und phosphorärmer ist, wird es entleimtes Knochenmehl bezeichnet.

Zu bemerken ist noch, dass sich beim Trockendämpfen der Knochen für die Knochenmehlbereitung ohne Entleimung die Entstehung von Leimbrühen nicht völlig vermeiden lässt[1]). Man verarbeitet dieselben auf Tafelleim oder bringt sie im erstarrten Zustand als Leimgallerte in den Handel.

Bemerkenswerth ist die Leimgewinnung aus Knochen mittelst schwefliger Säure (D. R. P. 79156 für Grillo und Schröder); die Knochen werden erst mit gasförmiger schwefliger Säure zersetzt und dann mit Wasser extrahirt.

Besondere Leimarten.

Leimpulver kommt seit mehreren Jahren in den Handel und empfiehlt sich in Folge seiner leichten Löslichkeit.

Farblose Gelatine stellte man früher fast ausschliesslich aus Hausenblase dar. Jetzt dienen meist Schafblössen als Aus-

[1]) Gedämpft wird hier, damit die Knochen ihre Zähigkeit verlieren und sich leichter zerkleinern lassen.

gangsmaterial und Knochen, die mittelst Salzsäure von Mineralbestandtheilen befreit sind und dann unter Hochdruck entleimt werden. Sehr gute Wäsche des Ausgangsmaterials und Klären der Leimlösung ist erforderlich; gebleicht wird vielfach mit schwefliger Säure.

Nach Zach und Lipowsky bereitet man sie aus braunem Knochenleim, indem man ihn in zerkleinertem Zustand mit Wasser gut wäscht, mit Wasser schmilzt und durch Zusatz von Oxalsäure die Braunfärbung entfernt. Ein Zusatz von Zucker und Weingeist erhöht die Geschmeidigkeit der Gallertplatten, die event. mit künstlichen Farbstoffen gefärbt werden.

Flüssiger Leim wird durch Zusatz von verdünnten Säuren (Salz-, Salpeter-, Essigsäure etc.) zu Leimlösungen dargestellt, die dadurch die Eigenschaft verlieren zu gelatiniren, aber trotzdem noch kleben. Ueber neuere Arten flüssiger Leime vergl. Chem. Z. 1895. 928.

C. Fischleim. 1. Als Hausenblase kommt die innere Haut der Schwimmblase von Fischen in den Handel; dieselbe besteht aus einem leimgebenden Gewebe (nach Danilewski, D. 234. 433. s. Muspratt).

Man bereitet die Blase des Hausen (Acipenser Huso) in Russland folgendermassen zu: Nachdem sie aus dem Fisch genommen worden ist, weicht man sie einige Tage lang in kaltem, besser noch in lauwarmem Wasser ein, um sie von anhängendem Blute und Fett zu reinigen. Dann wird sie der Länge nach durchschnitten, mit ihrer Aussenseite nach unten auf einer Lage Bast ausgebreitet und dem Einflusse der Sonne und der Luft ausgesetzt. Hierauf wird die innere Lage der Schwimmblase, da nur diese zu gebrauchen ist, von der äusseren Hautschicht losgelöst, eine Arbeit, die durch das vorangegangene Einweichen wesentlich erleichtert wird. Die losgetrennte innere Blasenhaut wird nun in einzelnen Lagen zwischen Leinwand ausgebreitet, leicht gepresst und langsam getrocknet, so dass sie sich weder krümmen, noch zusammenziehen kann. Von der trockenen Hausenblase werden dann 10 bis 15, von der Blase des Störs oder des Serwuga 25 und von der des Sterlets 25 bis 100 solcher Blätter zu einem Büschel zusammengegeben. 80 solcher Büschel bilden einen grossen Bund, welcher in Matten verpackt in den Handel kommt. Früher wurde die Hausenblase in Streifen geschnitten, feucht zusammengepresst und der Fischleim in Cylinder-, Hufeisen-, oder in beliebiger anderer Form in den Handel gebracht. Diejenigen Stückchen der inneren Blasenwandung, welche beim Abziehen an der äusseren Haut haften bleiben, werden nachträglich abgekratzt, mit den Fingern zu kleinen Bröckchen geknetet, getrocknet und zu billigerem Preise für sich verkauft.

Abgesehen von der Form, bildet eine gute Hausenblase dünne, weisse oder blassgelbliche, durchscheinende, hornartige, zähe, geruch- und geschmacklose Häutchen von zelligem Gefüge, welche sich in kaltem Wasser nicht lösen, sondern nur aufquellen, dagegen sich in kochendem Wasser und verdünntem Weingeiste zu einer Flüssigkeit lösen, die beim Erkalten zu klarer, fast farbloser Gallerte erstarrt. Die häutigen Theile der Schwimmblase erleiden demnach durch kochendes Wasser eine gleiche Umwandelung, wie andere leimgebende thierische

Gewebe. Von guter Hausenblase bleiben beim Lösen nur wenige weisse, fadige Flocken zurück; die Lösung giebt nach dem Eintrocknen einen nur wenig gefärbten Leim.

Die Verschiedenheit der Hausenblase wird theils durch die Fischart bedingt, von welcher die Schwimmblase verwendet wurde, theils hängt sie von der Sorgfalt ihrer Zubereitung, von dem Nichtentfernen der Muskelhaut oder von ihrer äusseren Form ab.

Ausser den Blasen des Hausens verwendet man noch diejenige von zahlreichen anderen Fischen. Deutsche Hausenblase wird aus der Schwimmblase des Störs bereitet.

2. Fischleim wird aus Schuppen, Häuten etc. bereitet, indem man dieselben zunächst mit Säure behandelt, dann wäscht und event. kalkt. Hierauf kocht man mit Wasser ein und klärt event. mit Alaun etc.

Viel Fischleim wird in Norwegen aus den Abfällen von der Stockfischbereitung (Köpfen und Gräten der Dorsche) gewonnen.

Walfischleim wird neuerdings aus der Leimbrühe gewonnen, die beim Auskochen des Thrans durch überhitzten Wasserdampf in den Kesseln zurückbleibt.

Gerbleim wird nach einem Verfahren von Mitscherlich neuerdings fabriksmässig aus den Laugen der Sulfitfabrikation gewonnen. Er wird zum Leimen des Papieres verwendet (Chem. Z. **1895**. Rep. 123).

Eigenschaften. Der Leim zeigt je nach der Art des Ausgangsmaterials Unterschiede in Farbe, Geruch und Klebkraft. Je weniger die Leimlösung bei der Fabrikation erhitzt wurde, desto besser klebt der erhaltene Leim; das aus Haut dargestellte Fabrikat ist daher im Allgemeinen besser, als das aus Knochen, Fischschuppen etc. bereitete und riecht auch weniger unangenehm; man mischt daher häufig beide Materialien, um ein gleichmässiges Produkt zu erzielen.

Während der gewöhnliche Leim gelb bis braun ist, sind die feinsten Sorten farblos. Ganz dünne Leimtafeln besitzen meist deshalb gute Klebkraft, weil sie aus sehr wasserreicher Gallerte geschnitten sind, die also nicht lange gekocht ist.

Knochenleim ist zuweilen in Folge mangelhafter Fabrikation mit Calciumphosphat verunreinigt, das die Tafeln undurchsichtig macht und weiss färbt, ohne die Klebekraft erheblich zu beeinflussen.

Guter Leim muss einen glasartigen, keinen splittrigen Bruch zeigen.

In kaltem Wasser schwillt er auf und darf auch nach 48 Stunden nicht zerfliessen; zwischen 40 bis 50° verflüssigt sich der gequollene Leim.

Bei der Bereitung von Klebeleim muss ein zu langes Erhitzen vermieden werden; eine Temperatur bis 100° muss vermieden werden. Zweckmässig quillt man den Leim zur Beschleunigung des Lösens zunächst auf; die richtige Konzentration hat die Lösung, wenn beim Entfernen von der Wärmequelle sich auf der Oberfläche eine Leimhaut bildet.

Gehärtet und in Wasser unlöslich wird Leim, wenn man ihn in Aluminiumacetatlösung legt, aus welcher Thonerde niedergeschlagen wird.

Kissling[1]) theilt folgende Untersuchungsresultate von Leim mit:

Laufende Nr.	Bezeichnung	Wasser %	Asche %	Beschaffenheit der Asche: Phosphorsäurereaktion	Chlorreaktion	Reaktion des Wasserauszugs	Zustand der Asche	Gehalt an flüchtigen Säuren[2]) %	Trockenfahigkeit	Gehalt an wasserunlöslichen Stoffen	Geruch der kalten Tafel	Geruch der heissen Gallerte	Bemerkung: Preis per 100 kg Mark
1	Verkauft als Lederleim	15,7	3,05	keine	keine	stark alkalisch	pulvrig	0,0	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	92
2	„ „ „	—	2,68	„	Spur	alkalisch	„	0,0	„ „	„	„ „	„ „	92
3	„ „ „	15,6	1,40	„	„	„	„	0,022	„ „	„	„ „	„ „	92
4	„ „ „	18,1	1,40	Spur	keine	„	„	0,015	„ „	3	gut	gut	92
5	Knochenleim	17,0	2,46	stark	—	neutral	geschmolzen	0,110	schlecht	40,5	schlecht	mittelmässig	66
6	„	15,6	1,26	erheblich	erheblich	„	„	0,831	gut	—	mittelmässig	„	66
7	„	14,9	1,43	—	—	„	„	0,262	mittelmässig	—	„	„	66
8	„	—	2,80	erheblich	erheblich	„	„	0,487	schlecht	6	sehr schlecht	sehr schlecht	50
9	„	—	2,63	—	—	„	„	0,172	gut	Spur	mittelmässig	schlecht	50
10	„	16,41	2,66	stark	mässig	„	„	0,038	mittelmässig	„	sehr gut	sehr gut	68
11	„	16,00	1,93	„	schwach	„	„	—	—	—	—	„	70
12	„	13,24	2,00	sehr stark	„	„	„	0,068	sehr schlecht	15	gut	ziemlich gut	68
13	„	17,7	5,07	stark	stark	alkalisch	kompakt ungeschmolzen	0,082	schlecht	20	mässig	schlecht	60
14	„	—	3,04	„	„	neutral	geschmolzen	0,0	mittelmässig	—	sehr gut	gut	66
15	„	12,28	1,80	„	keine	„	„	0,056	schlecht	Spur	gut	schlecht	66
16	„	13,56	2,80	„	schwach	„	„	0,113	gut	20	„	gut	68

[1]) Chem. Z. **1887**. 720; **1892**. 1316.
[2]) Berechnet als schweflige Säure.

Ferner theilt Kissling (l. c.) folgende Durchschnittswerthe mit:

Gehalt an	Lederleim				Knochenleim			
	Zahl der Proben	Maximum	Minimum	Durchschnitt	Zahl der Proben	Maximum	Minimum	Durchschnitt
Wasser	(15)	13,4	18,1	15,7	(25)	11,5	17,7	13,4
Asche	(16)	1,0	4,13	2,15	(26)	1,16	5,07	2,46
Fettstoffe	(21)	0,001	0,090	0,037	(5)	0,047	0.217	0,113
Flüchtigen Säuren freien	(8)	0,084	0,238	0.178	(7)	0.088	1,451	0,655
Flüchtigen Säuren gebundenen		0.084	0,334	0,191		0,097	0,721	0,460

Verwendung. 1. Man verwendet den Leim zum Kleben und Kitten[1]), zum Leimen von Papier, zur Filzbereitung, in der Hutmacherei, zur Herstellung von Schwärzewalzen[2]) zum Uebertragen der Buchdruckerschwärze auf die Lettern, zur Anfertigung von Modellen[3]) für Stuccateure, Stempelschneider etc., zum Appretiren von Geweben, besonders von Seide. Leimfarben sind Farben, die mit Leimwasser angerührt sind.

2. Gelatine dient in der photographischen Technik als Ersatz des Kollodiums zur Herstellung von Negativplatten; im Pigmentdruck[3]) verwendet man sie als Positivpapier, im Lichtdruck als Negativ etc.

Viel benutzt man sie auch im gefärbten Zustand in den Haushaltungen zur Darstellung von Gelees, Saucen etc.

Bouillontafeln erhält man durch Auskochen von zerstossenem Fleisch mit Gallertelösung, Eindampfen und Trocknen.

Gelatinekapseln verwendet man in der Pharmacie etc.

Gelatineüberzüge auf Karten, Photographien stellt man aus Mischungen von Gelatine mit Ochsengalle her, die man durch Aluminiumacetat wasserunlöslich macht.

Zum Klären von Bier, Wein, Liqueuren etc. wird viel Gelatine verwendet, ferner zur Herstellung von englischem (Heft-) Pflaster.

3. Hausenblase wird wie Gelatine zum Klären benutzt, zur Geleebereitung, zur Herstellung von Klebepflastern, Kitt etc. verwendet. Durch die billigere und ebenso wirksame Gelatine wird sie aber immer mehr verdrängt.

Untersuchung. Die Prüfung des Leims auf Klebfähigkeit liegt nur sehr im Argen, da die Feststellung des Glutingehaltes keinen Anhaltspunkt liefert und praktische Versuche schwierig gleichartig anzustellen sind. Stelling bestimmt den Werth des Leimes, indem er den Gehalt an Nichtleimstoffen ermittelt (Chem. Z. **1896**. 461).

Kissling (Ch. Z. **1887**. 691) empfiehlt folgende Bestimmungen auszuführen:

a) Wasser. Man trocknet 2 bis 3 g des geraspelten Leims bei 110 bis 115°.

b) Asche. Die getrocknete Leimprobe wird im Platintiegel schnell verascht. Die Beschaffenheit der Asche lässt einen Schluss auf die Herkunft des Materials zu. Die Asche von Knochenleim ist geschmolzen, die wässerige Lösung ist meist neutral und in der salpetersauren Lösung lassen sich Phosphorsäure und Chlor nachweisen.

Dagegen ist die Asche von Lederleim — in Folge ihres Gehalts an Kalk — meist eingeschmolzen, reagirt alkalisch und ist frei von Phosphorsäure und Chlor.

4. Säure. Man stellt sich aus ca. 30 g Leim eine Gallerte her, aus der man die flüchtigen Bestandtheile mit Wasserdampf übertreibt, bis ca. 200 g Flüssigkeit übergegangen sind: in dieser titrirt man die vorhandene Säure (schweflige Säure etc.).

5. Trockenfähigkeit. Die von flüchtigen Säuren befreite Leimlösung wird durch Wasserzusatz auf ein Gewicht von 150 g gebracht und dann bei auf-

[1]) Einen wirksamen Kitt erhält man durch Mischen konzentrirter Leimlösung mit verdünnten alkoholischen Lösungen von Harzen.

[2]) Man schmilzt den Leim mit Glycerin zusammen.

[3]) Die Gelatine wird mit Kaliumbichromat versetzt; diese Chromgelatine ist an den vom Licht getroffenen Stellen in Wasser unlöslich.

gesetztem Steigerohr auf die Temperatur des kochenden Wassers erwärmt. Man pipettirt dann 10 ccm heraus und bringt dieselben in die Mitte eines Uhrglases von ca. 10 cm Durchmesser; hiebei soll sich ausserhalb der kreisförmigen Gallertscheibe, deren Mittelpunkt mit demjenigen des Uhrglases zusammenfallen muss, kein Leim am Uhrglase befinden. Das Uhrglas wird in wagerechter Lage an einem möglichst staub- und zugfreien Ort aufgestellt, dessen Temperatur keinen allzu grossen Schwankungen unterworfen ist. Die Veränderungen der Leimgallerte werden während der nächsten Tage beobachtet. Je nach der Trockenfähigkeit der betreffenden Leimsorte findet ein schnelleres oder langsameres Eintrocknen der Gallerte vom Rande aus statt; aus der Grösse der nach einer bestimmten Zeit noch in der Mitte befindlichen weichen Scheibe lässt sich nach Kissling ein ziemlich zuverlässiger Schluss auf die bezeichnete Eigenschaft der betreffenden Leimsorte ziehen. Da der Vorgang des Trocknens durch den Feuchtigkeitsgehalt und die Temperatur der Luft wesentlich beeinflusst wird, und eine gleichmässige Erhaltung dieser beiden Einflüsse umständlich sein würde, so erscheint es zweckmässig, stets vergleichende Bestimmungen auszuführen. Es empfiehlt sich also, zwei schon früher untersuchte Leimsorten, und zwar eine von sehr guter und eine zweite von schlechter Trockenfähigkeit, auf die angegebene Weise zu behandeln und neben den zu prüfenden Leimsorten als Vergleichsobjekte aufzustellen.

6. Fremde Stoffe werden in annähernder Menge quantitativ nachgewiesen, indem er die Menge des Bodensatzes bestimmt, der beim genügenden Verdünnen der Leimlösung entsteht; man drückt ihn in Kubikcentimeter auf 100 g Leim aus.

7. Der Geruch ist sehr verschieden: am stärksten im Allgemeinen beim Knochenleim, am wenigsten bei Lederleimen. Zuweilen riecht die kalte Tafel kaum merklich, dagegen die heisse Gallerte sehr unangenehm.

Ueber die Prüfung auf Klebfähigkeit, Quellvermögen und Gallertfestigkeit macht Kissling (Ch. Z. 1893. 726) eingehende Mittheilungen.

Wirthschaftliches. Die Ausfuhr an Leim und Leimgallerte war in den letzten Jahren folgende:

Jahr	Tonnen	1000 M.	Jahr	Tonnen	1000 M.
1883	3 525	5 111	1888	3 499	3 149
1884	3 706	5 374	1889	3 306	2 976
1885	3 060	3 060	1890	3 539	3 008
1886	3 865	3 671	1894	3 946	2 800
1887	4 042	3 840	1896	4 575	3 500

Im Jahr 1896 wurde am meisten nach Grossbritannien exportirt (1587 Tonnen). Die Einfuhr war etwa die Hälfte.

Bender.

Knochenverarbeitung.

Die Knochen enthalten je nach dem Alter des Thieres und der besonderen Knochenart 5 bis 50 % Wasser, 15 bis 50 % leimgebende Substanz, 0,5 bis 20 % Fett und 20 bis 70 % Mineralstoffe.

100 Thle. trockener Knochen bestehen nach verschiedenen Untersuchungen (s. König [l. c.]) aus:

Art der Knochen	Leimgebende Substanz der Knochenknorpel %	Fett %	Calciumphosphat %	Magnesiumphosphat %	Calciumkarbonat %	Sonstige Salze %
Darmbein eines Ochsen . .	33,50	—	57,35	2,05	3.85	—
Desgl. eines Schafes . . .	43,30	—	50,58	0,86	4,49	—
Schienbein eines Schafes . .	51,97	—	40,42	0,64	4,88	—
Desgl. eines Rindes	30.23	0,50	69.27			
Rippe eines Rindes	35,94	11,72	52,34			
Beckenknochen eines Rindes	29,85	22,07	48.08			
Unterarm eines Rindes . .	27,17	18,38	45.45			
Röhrenknochen eines Ochsen	29,68	9,88	60.44			
Desgl. eines Rindes (Unterschenkel)	37,08	1,90	56,55	—	—	4.47
Rückenwirbel eines Rindes .	31,85	22,65	41,06	—	—	4,44

Die Verarbeitung der Knochen auf Leim s. oben, auf Fett, S. 11 (Bd. III), auf Düngemittel (Knochenmehl), s. unten.

An dieser Stelle ist noch die Gewinnung der Knochenkohle nachzutragen. Man arbeitet jetzt zweckmässig so, dass man die Knochen nach der Entfettung mit Benzin dämpft, um sie weniger zähe zu machen, dann zerkleinert und siebt. Hiebei erhält man:

Knochenmehl für die Düngerbereitung und

Knochenschrot für die Gewinnung von Knochenkohle.

Knochenkohle, Spodium, Knochenschwarz, Beinschwarz — durch Glühen von Knochen bei Luftabschluss bereitet — wurde in grösserem Maassstab erst seit Anfang dieses Jahrhunderts (1828) verwendet, als man sie in gekörntem Zustand in der Zuckerfabrikation zum Entfärben der Säfte gebrauchte; die vorher

angewandte Entfärbung mit pulveriger Knochenkohle hatte wesentliche Nachtheile, insbesondere da sich die Kohle in diesem Zustand nicht wiederbeleben liess.

Früher wurde die trockene Destillation der Knochen meist vorgenommen, um das Ammoniumkarbonat[1]) zu gewinnen, das neben einer wässerigen Flüssigkeit — Dippel's Oel[2]) — überdestillirte. In letzterem finden sich Pyridinbasen, Ammoniak, Pyrrol und zahlreiche andere organische Stoffe. Jetzt nimmt man die Destillation wesentlich mit Rücksicht auf die zu gewinnende Knochenkohle vor; doch ist deren Verwendung auch sehr beschränkt worden, seitdem die Rohzuckerfabriken meist ohne Kohle arbeiten und dieselbe fast ausschliesslich in Raffinerien für Zucker und Spiritus Verwendung findet (vergl. Bd. III).

Darstellung der Knochenkohle.

Die zur Kohlebereitung dienenden Knochen sollen möglichst dicht und hart sein, damit sie die mehrfache Wiederbelebung (s. w. u.) aushalten können; ferner sind sie in frischem Zustand zu verarbeiten, damit möglichst wenig der kohleliefernden leimgebenden Gewebe zerstört wird. Entfettet müssen sie sein, da sonst unwirksame Glanzkohle entsteht, und zwar soll mit Benzin etc. entfettet werden, da durch Auskochen mit Wasser auch die für Kohledarstellung werthvollsten leimgebenden Gewebe entfernt werden. Am zweckmässigsten verkohlt man die gekörnten Knochen; hiebei erhält man die Patentkohle. Der Verkohlungsbetrieb ist:

a) ein unterbrochener, indem man die Knochen in kleinen eisernen Töpfen von ca. 25 l Inhalt im Flammofen erhitzt und die entstehenden Destillationsprodukte verbrennen lässt;

b) ein kontinuirlicher, indem man die Knochen in eisernen Cylindern unter Gewinnung der Destillationsprodukte glüht.

a) Im ersteren Fall stürzt man eine Anzahl der mit Knochen gefüllten Töpfe über einander und schmiert die Fugen mit Lehm aus. Nach dem Erhitzen entzünden sich die aus den Fugen dringenden Gase und bewirken das weitere Verkohlen.

Das Verfahren lässt keine Ausnutzung des Brennmaterials noch der Destillationsprodukte zu: letztere belästigen dagegen die Nachbarschaft. Trotzdem wird dieses unrentable Verfahren noch mehrfach ausgeübt, da man die Kohle für werthvoller als die nach dem zweiten Verfahren gewonnene hielt, eine Ansicht, die indessen durch die Praxis bereits widerlegt ist.

b) Zweckmässiger ist der kontinuirliche Betrieb, der ein ähnlicher wie in Gasanstalten ist, doch muss man mit eisernen Retorten — nicht mit solchen aus Chamotte — arbeiten, da bei der Destillation kein Retortengraphit entsteht, der die Poren des Chamotte verstopfen würde. Die Vorlage muss so konstruirt sein, dass keine Verstopfungen durch die grossen Mengen von übersublimirendem Ammoniumkarbonat entstehen. Zur besseren Ausnutzung der Hitze arbeitet man mit mehreren Retorten, die von einem Mantel umgeben werden.

Die Verkohlung findet in liegenden (Beschreibung einer solchen vgl. Lunge, D. 184. 503; Muspratt Bd. IV, 127. 3) oder stehenden Retorten statt; letztere sind von Siemens-Hohenheim eingeführt

---

[1]) Jetzt als Nebenprodukt der Leuchtgasdarstellung gewonnen.

[2]) Das Dippel'sche Oel wird auf Pyridin und Tetrajodpyrrol (C_4J_4NH) verarbeitet.

und werden als Hohenheimer Ofen — gleichzeitig zum Ausglühen der wiederbelebten Kohle benutzt.

Von den verschiedenen Konstruktionen sei hier die von Weber angeführt.

Weber's (D. R. P. 53380; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 25. 131; Muspratt, Bd. IV, 1280) Ofen für kontinuirlichen, rein maschinellen Betrieb und Heizung mit Generatorengasen ist in den folgenden Figuren in drei verschiedenen Durchschnitten dargestellt. Derselbe besteht aus dem Generator A und dem Brennofen B. In dem Brennofen sind die Retorten CC senkrecht aufgestellt. Eine gewölbte Verbrennungskammer erstreckt sich seitlich der Retorten durch den ganzen Brennofen hindurch.

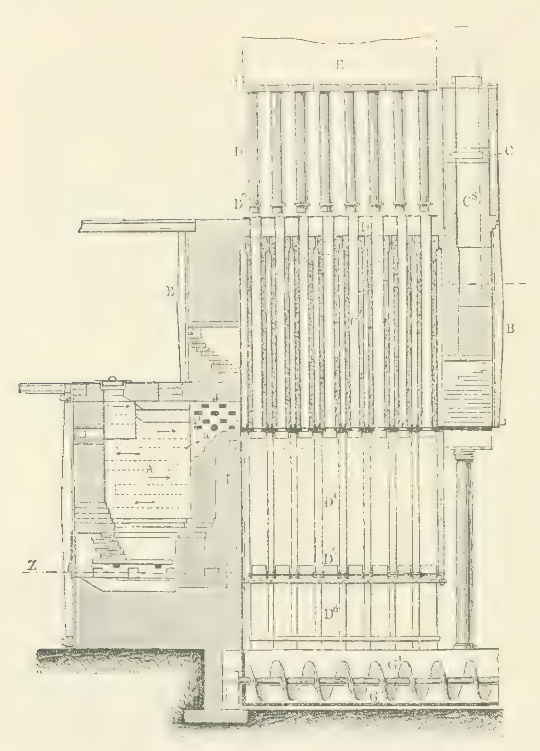


Fig. 60. Weber's Ofen für Knochenkohlenbereitung. Durchschnitt.

Der obere Theil des Generators A ist durch den Kanal a (Fig. 60) mit dem unteren Theile des Brennofens verbunden. Dieser Kanal a enthält in seinen Seitenwänden Kanälen a', durch welche hocherhitzte Luft eingeführt wird, die sich mit dem in dem Generator erzeugten Gase mischt.

Die Retorten CC bestehen aus feuerbeständigem Material und werden von einem gusseisernen Boden getragen, welcher, ebenso wie die Seitenwände des Ofens, auf Doppel-T-Trägern ruht. Die Retorten haben eine ovale Form und sind an ihren Aussenseiten mit Vorsprüngen dd' ausgestattet, welche sie aus einander halten, so dass sie von den Heizgasen umspült werden können. Die einander zugekehrten Vorsprünge $d\,d'$ der beiden Retortenreihen sind durch Bogen C_2 mit einander verbunden und steifen die Retorten gegen einander ab, wodurch einem Verwerfen derselben in der Hitze vorgebeugt wird. Die unteren Enden der Retorten werden luftdicht von Flanschen b umschlossen, welche einen Theil der mit feuerfestem Material bekleideten Bodenplatte C_1 bilden. An ihrer Aussenseite werden die Retorten ihrer ganzen Länge nach durch Zwischenblöcke gehalten, so dass hier senkrechte Feuerkanäle gebildet werden, welche an ihren unteren Enden bei e mit dem Feuerraume vereint sind. Die Abzüge C_6 für die entweichenden Feuergase sind mit Regulirschiebern C_7 versehen; aus diesen strömen die Feuergase in die Schornsteine C_8.

Die oberen Enden der Retorten sind mit gusseisernen Mundstücken D ausgestattet, welche durch Deckel D_1 luftdicht geschlossen sind. Die Deckel D_1 enthalten in den gusseisernen Stutzen D_2 die Speiseröhren D_3, welche mit den Bodenöffnungen der festen Trichter E verbunden sind.

Die zermalmten rohen Knochen werden mittelst eines Elevators in die Trichter E gefördert und sinken aus diesen in die Retorten. Die Ausflussöffnungen der Trichter sind mit Schiebern f' versehen.

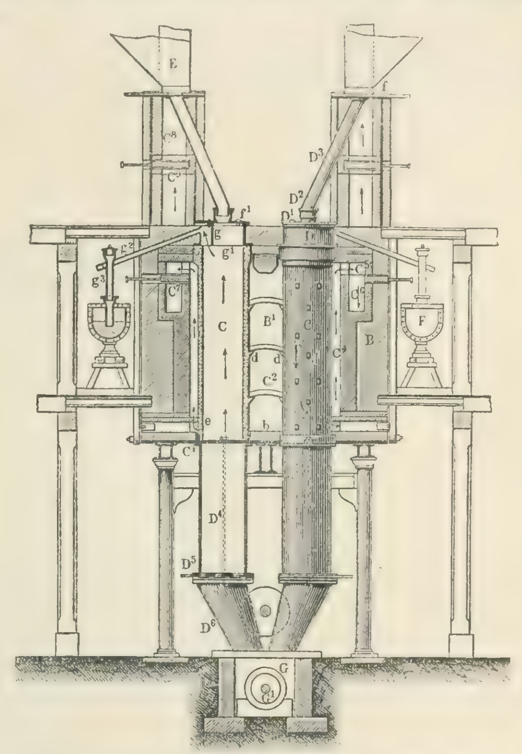


Fig. 61. Weber's Ofen für Knochenkohlenbereitung. Durchschnitt.

An der Bodenplatte C_1 des Ofens sind gusseiserne Kühlgefässe D_4 luftdicht befestigt, deren Böden mit Oeffnungen versehen sind. Unter diesen Böden sind Schieber D_5 angeordnet, welche mit entsprechenden Oeffnungen versehen sind, so dass bei geeigneter Stellung der Schieber der Luftzutritt zum Innern der Kühlgefässe völlig gehindert wird. Dies ist nothwendig, da die Destillationsgase mittelst eines Exhaustors abgesogen werden, und demnach auch alle Verbindungen der Retortentheile luftdicht sein müssen. Die Schieber an dem Boden der Kühler werden automatisch durch einen besonderen Mechanismus derart bewegt, dass bei jeder Oeffnung derselben nur geringe Mengen von Kohle gleichzeitig entleert werden.

In demselben Verhältniss, wie unten der Abzug der Kohle erfolgt, sinken die Knochenstücke aus dem oberen Trichter in die Retorten hinab.

An das Mundstück D jeder Retorte ist eine Querwand g angegossen, welche mit dem Deckel verbolzt ist, so dass eine Kammer g_1 auf der einen Seite entsteht, aus welcher die Destillationsprodukte abgesogen werden, ohne dass Knochenstückchen hineingelangen können. Diese Kammern g_1 sind durch die Röhren g_2 und g_3 mit den beiden hydraulischen Vorlagen F, von denen eine auf jeder Seite des Ofens vorhanden ist, verbunden. Die in den hydraulischen Vorlagen nicht verdichteten Dämpfe werden durch die Röhren F_1 einem Exhaustor zugeführt und durch diesen in Kondensatoren getrieben. Die in letzteren nicht verdichteten Gase werden durch in dem Heizkanale a ausgesparte Kanäle in die Feuerung geleitet.

Unterhalb der Kühler D_4 und der Schieber D_5 sind die Schurren D_6 befestigt, welche die abgelassene Kohle nach der in Rinne G gelagerten Transportschnecke G' hinleiten. Die Oeffnungen der Böden der Kühler D_4 und diejenigen der Schieber D_5 werden abwechselnd in und ausser Uebereinstimmung gebracht; hiezu dient ein Mechanismus, der den Schiebern eine hin- und hergehende Bewegung ertheilt.

Die Kohle wird von der Transportschnecke G_1, deren Gehäuse durch Wasser gekühlt werden kann, weiter geführt und einem Elevator übergeben, der sie in den Speisetrichter einer Mühle schafft, in welcher sie zu beliebiger Feinheit zerkleinert wird.

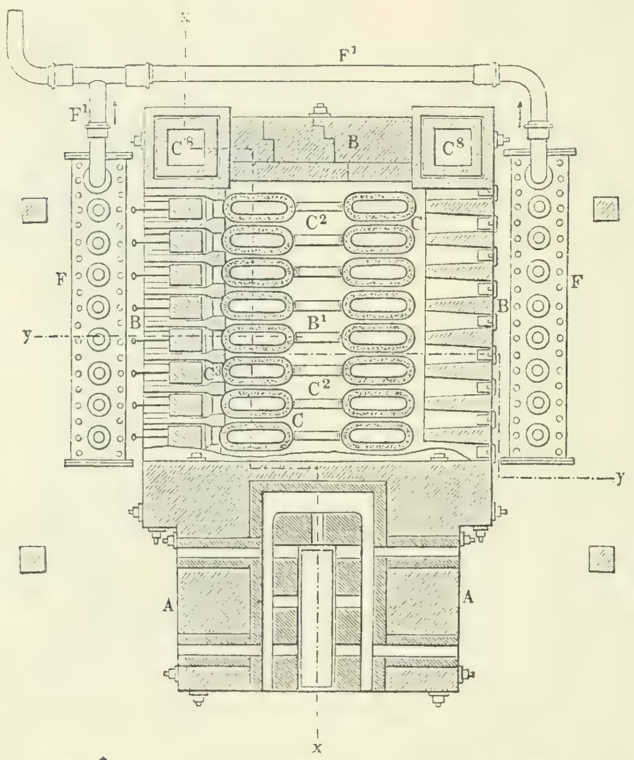


Fig. 62. Weber's Ofen für Knochenkohlenbereitung. Querschnitt.

Durch den Apparat werden folgende Vortheile erzielt:

1. Die Knochenstückchen werden in einer gleichmässigen Bewegung innerhalb der Retorten und Kühler gehalten.
2. Die Transportschnecke und der Elevator werden nicht überladen.
3. Der Exhaustor kann gleichmässig arbeiten.
4. Der Ofen kann stets auf gleichem Hitzegrad erhalten werden, da die Retorten nicht durch Einladen grosser Mengen von kalten Knochen abgekühlt werden.
5. Der Durchgang der Knochen durch die Retorten erfolgt mit grosser Gleichförmigkeit, so dass jedes einzelne Stück gleichmässig gebrannt werden kann.

Zuweilen vereint man die Kohlefabrikation mit derjenigen von Leuchtgas, da die entwickelten Gase nach der Reinigung mit Schwefel-

säure etc. eine ca. 3 Mal so starke Leuchtkraft als Steinkohlengas mittlerer Qualität besitzen (über einen von Sebor konstruirten Apparat vergl. Z. f. Rübenzuckerindustrie 1870. 93). Man gewinnt aus 100 kg Knochen ca. 8,8 cbm Gas, 600 kg Kohle, 8,2 kg Ammoniakwasser (mit 10 % Ammoniak).

Eigenschaften. Die Knochenkohle, wie sie vorwiegend in der Zuckerraffinerie gebraucht wird, bildet ein mehr oder minder grosses Korn [1]; feineres Korn bietet in den Filtern grössere Oberfläche, liefert aber viel Abfall und lässt sich schwer regeneriren.

Ihre Wirksamkeit gründet sich auf ihre Fähigkeit, Farbstoffe, Salze (besonders von Kalk und Magnesia) und organische Nicktzuckerstoffe derart zu absorbiren, dass sie sich beim Auswaschen nicht oder nur schwer entfernen lassen. Bedingt wird diese Eigenschaft durch physikalische und chemische Einwirkung nicht nur des Kohlenstoffes, sondern auch der in der Knochenkohle vorhandenen Salze (vergl. Schiller und Pellet, N. Ztschr. f. Rübenzuckerfabrikation 6. 3 und 281).

Von Bestandtheilen der Zuckersäfte absorbirt die Kohle am stärksten Farbstoffe, weiterhin Aetzkalk, Zucker und schliesslich am wenigsten Salze.

Gute Kohle soll tief schwarz, nicht roth, braun oder grau sein; das Aussehen muss matt, nicht glänzend sein. Sie sei sehr porös und färbe, beim Kochen mit alkalischen Flüssigkeiten. dieselben nicht. Zur quantitativen Qualitätsbeurtheilung bestimmt man nach Dux die Menge Wasser, welche die Kohle binden kann.

Verfälscht wird sie mit Braunkohle, Kohle aus entleimten Knochen, Thon etc., auch sucht man durch Lagern in feuchten Räumen den Wassergehalt anormal hoch zu bringen.

Durch das äussere Ansehen der Kohle und das Verhalten gegen Salzsäure, nachdem sie verascht ist, lassen sich die Verfälschungen leicht nachweisen (N. Ztschr. f. Rübenzuckerind. 4. 54).

Wiederbelebung der Knochenkohle.

Nachdem die Kohle längere Zeit als Filtrirmaterial für die zu reinigenden Zuckersäfte gewirkt hat, wird sie unwirksam und muss regenerirt werden. Die gebrauchte Kohle ist mit folgenden Stoffen belastet:

1. Organische: Farbstoffe, Eiweiss, Schleim, Zucker etc.
2. Anorganische: Karbonat und Sulfat des Kalkes etc.

Man beseitigt

1. die organischen Stoffe:
   a) durch Vergähren und folgendes Glühen oder
   b) durch Behandeln mit freiem Alkali, ohne folgendes Glühen;
2. die anorganischen:
   a) durch Lösen mit Salzsäure (Entkalken),
   b) Kochen mit Sodalösung und folgendes Lösen mit Salzsäure (Entfernung von Gyps).

3. Diesen Operationen schliesst sich noch ein Waschen, Dämpfen und Glühen der Kohle (vergl. Bd. III bei „Spiritus") an.

1. a) Nachdem die Kohlen gewaschen sind, überlässt man sie entweder im trockenen Zustand oder nach dem Begiessen mit Wasser

[1]) Wenn die Knochen nicht zum Verkohlen schon gekörnt verwendet werden, wie es am zweckmässigsten ist, so müssen sie noch zwischen zwei Walzen — im Körnerboch — zerkleinert werden.

H. Schulz fand folgende Zusammensetzung neuer und gebrauchter Kohlen

A. Neue Kohlen (Prozentgehalt im wasserfreien Zustande).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Kohlenstoff	12,46	8,57	9,34	8,83	8,49	7,94	7,41	7,20	7,11	6,08	6,07	5,73
Kohlensaurer Kalk	6,33	8,00	7,94	7,38	7,92	8,47	7,50	7,74	6,98	7,51	8,27	7,01
Schwefelsaurer Kalk	0,29	0,45	0,19	0,11	0,19	0,20	0,21	0,15	0,16	0,20	0,24	0,17
Schwefelcalcium	0,06	0,07	—	0,05	Spur	0,03	0,02	Spur	Spur	0,04	0,05	0,06
Sand	8,99	7,11	1,00	0,48	0,72	0,91	2,00	0,36	0,81	5,60	3,07	0,77
Salze, in heissem Wasser löslich	1,29	1,14	0,97	1,38	0,99	0,84	0,89	1,23	1,17	0,85	0,77	1,00
Spezifisches Gewicht	2,774	2,927	—	—	2,894	2,910	—	2,929	—	—	—	—
Gewicht pro 1 hl (kg)	81,0	76,0	65,0	—	69,0	70,6	—	71,5	—	77,0	—	85,0

B. Wiederholt gebrauchte und wiederbelebte Kohlen (Prozentgehalt im wasserfreien Zustande).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Kohlenstoff	5,22	4,55	5,60	6,09	8,58	6,12	5,90	3,20	6,87	7,02	7,54	6,89	7,36	7,07	6,95
Kohlensaurer Kalk	8,25	10,58	3,63	6,26	6,09	9,49	10,77	10,33	9,79	10,09	5,64	4,96	9,50	8,05	10,54
Schwefelsaurer Kalk	0,36	1,01	0,42	0,48	1,41	0,45	0,40	0,33	0,84	0,65	1,08	0,98	0,62	0,28	0,29
Schwefelcalcium	0,08	0,21	0,07	0,15	0,28	0,07	0,07	0,10	0,21	0,16	0,25	0,25	0,11	Spur	Spur
Sand	2,79	1,72	2,30	2,11	2,14	1,57	1,96	2,69	2,76	2,81	1,71	1,49	3,22	4,18	3,27
Salze, in heissem Wasser löslich	0,15	0,17	0,15	0,21	0,24	0,17	0,20	0,15	0,23	0,31	0,30	0,24	0,35	0,21	0,23
Spezifisches Gewicht	2,935	2,900	2,906	2,904	2,866	2,845	2,845	2,844	2,878	2,852	2,890	2,928	2,873	2,874	2,889
Gewicht pro 1 hl (kg)	117,0	104,9	110,6	113,2	92,3	96,8	103,2	115,1	103,6	106,0	90,4	105,1	95,8	94,8	104,7

der Gährung; im ersten Fall dauert der Prozess ca. 6, im zweiten ca. 11 Tage; die Zersetzungen sind bei der trockenen Gährung tiefer gehende als bei der nassen, die aber den Vortheil eines gleichmässigen Verlaufs bietet. In der Praxis wird fast ausschliesslich von der nassen Gährung Gebrauch gemacht.

1. b) Zum Ersatz der mit zahlreichen Uebelständen verbundenen Gährung, soll man nach Pelouze's Vorschlag die organischen Stoffe durch Kochen der Kohle mit Alkalilösung entfernen. Für Raffineriekohle soll das Verfahren Vortheile bieten.

2. a) α) Das Entkalken der Kohle findet mit Hülfe von Salzsäure statt, die jedoch so verdünnt sein muss, dass sie nur die absorbirten Kalksalze löst und nicht die Phosphate und Karbonate, die den Zusammenhang der Knochenkohle erhalten. Besondere Apparate sorgen dafür, dass sich die Säure gleichmässig mit der Kohle mischt.

2. a) β) Nach dem Verfahren von Eissfeldt wird die Kohle — unter Anwendung von sehr wenig Salzsäure und Vermeidung eines Glühens — dadurch gereinigt, dass man sie mit Brüdenwasser auskocht[1]), nachdem man sie der Säuerung und Gährung unterworfen hat.

Als Vortheil des Verfahrens gilt besonders, dass man die Kohle mehr schont, da sie nicht gekühlt wird; dagegen werden die Farbstoffe nicht genügend entfernt, weshalb sie die Absorptionsfähigkeit für diese verliert. Die Ausführung des Verfahrens s. Stammer (Handbuch der Zuckerfabrikation; vergl. a. D. 206. 405).

2. b) Das Entgypsen braucht nicht bei jeder Wiederbelebung, sondern nur von Zeit zu Zeit vorgenommen werden. Der Gyps wirkt schädlich, indem er nicht nur die Krystallisationsfähigkeit und den Geschmack des Zuckers ungünstig beeinflusst, sondern beim Glühen auch einen Kohlenstoffverlust bedingt, indem er zu Schwefelcalcium reduzirt wird. Letzteres wirkt noch insofern ungünstig, als es durch Alkalisalze der Säfte in Alkalisulfid verwandelt wird, das die kupfernen Röhren angreift und dadurch die Säfte schwarz oder grün färbt.

Entfernt wird der Gyps durch Kochen mit Sodalösung und Waschen; ein Säuern wird selten vorgenommen, da die Menge des gebildeten Calciumkarbonats unwesentlich ist.

3. a) Nach dem Entgypsen wird ausgekocht und in besonderen Waschmaschinen mit Wasser gut ausgewaschen, wobei die Kohle möglichst gelinde bewegt werden soll. Die Klusemann'sche Maschine hat sich sehr gut bewährt.

Das Waschwasser wird zweckmässig zur Berieselung des Bodens verwendet.

3. b) Die gewaschene Kohle soll nicht sofort gedarrt, sondern zunächst erst gedämpft werden, damit die in den Poren noch vorhandene verdünnte Salzlösung völlig entfernt wird.

Das Darren erfolgt in Räumen oberhalb der Knochenkohleglühöfen und muss bis zur möglichst vollständigen Trocknung stattfinden; es darf auch nicht zu lange dauern, da sonst Kohlenstoff-

---

[1]) Brüdenwasser wird aus den beim Verdampfen der Zuckersäfte entstehenden Dämpfen kondensirt und ist destillirtes Wasser mit ca. 0.03 % Ammoniak, das aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Saftes durch Einwirkung von Kalk etc. gebildet ist (vergl. Bd. III, S. 438). Reines, sehr wenig Ammoniak enthaltendes Wasser erfüllt bei dem obigen Verfahren denselben Zweck wie Brüdenwasser.

verlust eintritt, denn schon bei 125° beginnt die Verbrennung des Kohlenstoffs.

3. c) Das Glühen soll die noch vorhandenen organischen Stoffe völlig zerstören und damit die Porösität herstellen; ein zu heftiges Glühen ist zu vermeiden, da sonst die Kohle zu dicht und daher unwirksam wird. Wenn dagegen nicht hinlänglich stark geglüht ist, so absorbirt die Kohle zwar Farbstoffe, aber nicht Kalk.

Die Glühöfen sind in Deutschland meist stehende röhrenförmige Retorten, in deren mittlerem Theil die stärkste Gluth ist, während im oberen Theil die Kohle angewärmt wird. Eine Konstruktion von Heckmann ist in Bd. III (S. 552) abgebildet und beschrieben. Durch automatische Füll- und Entleervorrichtungen wird das rechtzeitige Abfüllen der Kohlen erreicht und der Betrieb von der Achtsamkeit der Arbeiter unabhängig.

In England arbeitet man viel mit liegenden Retorten, in denen die Kohle in ständiger Bewegung erhalten wird. Auch hier ist der Betrieb ununterbrochen oder kontinuirlicher (entsprechende Oefen s. Muspratt, Bd. V).

Bender.

Milch.

Die Milch wird seit den ältesten Zeiten als Nahrungsmittel verwendet und zwar hat die Kuhmilch die grösste Bedeutung; Ziegen-, Schaf-, Büffel- und Stutenmilch kommen erst in zweiter Reihe in Betracht.

In den letzten Jahrzehnten hat sich die Milchwirthschaft wesentlich zu einer rationelleren als früher gestaltet und hat durch technische Verbesserungen bessere Qualitäten der Produkte erzielt. Bahnbrechend in diesem Sinne wirkte Dänemark, das seit 1864 mit vorzüglichen Molkereierzeugnissen auf dem Weltmarkt erscheint.

In Deutschland ist durch den milchwirthschaftlichen Verein[1]), ferner die Molkereigenossenschaften ein gedeihliches Zusammenarbeiten der Landwirthe zur rationellen Verwerthung der Milch angebahnt und bewerkstelligt worden. Dazu kommt noch, dass technische Neuerungen — wie insbesondere die 1877 von Lehfeldt eingeführte Milchcentrifuge — und wissenschaftliche Forschungen die vorher gehandhabte rohe Empirie zum Vortheil der Milchwirthschaft verdrängt haben. Die grösste Bedeutung gewann die Milchwirthschaft in Deutschland zuerst in Schleswig-Holstein und im Allgäu.

Die Bildung der festen Stoffe der Milch erfolgt aus den Lymphkörperchen, während das Wasser zum Theil direkt aus dem Blut ausgeschieden wird.

Die Zusammensetzung der Kuhmilch ist folgende:

	Mittel	Schwankungen
Wasser	87,5 %	83 bis 90 %
Trockensubstanz .	12,5	10 „ 15

Die Trockensubstanz enthält:

		Mittel	Schwankungen
	Fett	3,4 %	0,8 bis 8,0 %[2])
Gesammt-eiweiss (Proteïn)	Caseïn (Käsestoff)	3,2	2,0 „ 4,5
	Albumin . . .	0,6	0,2 „ 0,8
	Laktoproteïn . .	0,1	0,08 „ 0,35
	Milchzucker . .	4,5	3,0 „ 6,0
	Asche	0,7	0,6 „ 0,9

Abhängig sind die beobachteten Schwankungen von

a) der Individualität und Rasse der Kuh; die milchreichen Kühe liefern im Allgemeinen eine an Trockenmasse ärmere Milch;

b) dem Futter; von grösster Wichtigkeit ist für die Milchbildung eine

[1]) Wesentlich durch die Bemühungen von B. Martiny ins Leben gerufen, dem Begründer des Fachorgans: „Milch-Zeitung“.

[2]) Werthe unter resp. über diesen Grenzen sind auch zuweilen beobachtet worden.

normale Zuführung von Porteïn, weiterhin von Fett und stickstofffreien Stoffen. Während des Weideganges, der eiweissreiches, leichtverdauliches Futter liefert, erreicht daher auch der Milchertrag seinen Höhepunkt.

Nach Kirchner lieferten 10 Kühe täglich:

1a.	Während der Stallhaltung mit Wintertrockenfutter (bis zum 30. April)	115,5 kg
1b.	In der letzten Woche dieser Zeit	104,5
2.	Während der Stallhaltung mit Grünroggen (bis zum 15. Mai)	108,4
3a.	„ des Weideganges in der 1. Woche	109,9
3b.	„ „ „ „ „ 2. „	115,3
3c.	„ „ „ „ „ 3. „	117,4
3d.	„ „ „ „ „ letzten Woche	23,5
4.	Im Jahresdurchschnitt	77,0

Die bei Grünfutter und Weidegang erhaltene Milch ist stärker gelb und von kräftigerem Aroma, als die bei Stall- resp. Trockenfütterung gewonnene, (vergl. a. Butter);

c) dem Alter, der Bewegung, dem Wetter, der geschlechtlichen Thätigkeit der Kuh. Einige Zeit vor dem Kalben erleidet die Milchausscheidung eine Unterbrechung; man nennt die Zeit vom jedesmaligen Kalben bis zum Versiegen der Milch (Trockenstehen) die Laktationsperiode.

Im Allgemeinen liefern die Kühe an 300 Tagen Milch und stehen 65 Tage trocken.

Die veränderte Zusammensetzung der Milch in den einzelnen Monaten zeigt nachstehende Uebersicht (Kirchner l. c. 39).

Im Mittel der Zeit vom 1. November 1879 bis 1. November 1880 war der prozentische Gehalt der Milch an Fett, Gesammttrockengehalt und fettfreier Trockenmasse folgender:

Monat	Fett	Gesammt-trockengehalt	Fettfreie Trockenmasse
November	3,501	12,343	8,842
Dezember	3,360	11,950	8,590
Januar	3,277	11,887	8,610
Februar	3,176	11,867	8,691
März	3,139	11,722	8,583
April	3,100	11,731	8,630
Mai	3,042	11,720	8,678
Juni	3,230	11,993	8,763
Juli	3,338	11,987	8,649
August	3,448	12,185	8,637
September	3,596	12,280	8,684
Oktober	3,642	12,394	8,752

Die Einzelbestandtheile der Milch:

a) Fett ist der werthvollste Milchbestandtheil. Es ist in der Milch in Form kleiner Kügelchen — Fett- oder Milchkügelchen — verbreitet, die aber erst unter dem Mikroskop sichtbar werden, da sie nur einen Durchmesser von 0,0016 bis 0.01 mm haben; 1 l Milch enthält daher mehr als 80 000 Millionen dieser Kügelchen[1]. Die grosse Oberfläche, welche das Fett in dieser Form bietet, erleichtert sehr die Aufnahme desselben. Das Fett besteht aus 91% Palmitin, Stearin und Oleïn, sowie 9% Glyceriden der Capryl-, Caprin-, Buttersäure etc.; von den letzteren flüchtigen Fettsäuren enthält es daher mehr als andere thierische Fette.

Während früher die Ansicht verbreitet war, dass jedes der Fettkügelchen von einer Caseïnhülle umgeben wäre, welche eine direkte Extraktion des Fettes durch Aether verhindert, hat Soxhlet nachgewiesen, dass sich das Fett in einer, durch Caseïn bedingten Emulsion vorfindet und nach dem Fällen[2]) des Caseïns ätherlöslich wird.

---

[1]) Nach Soxhlet 691 bis 2291 Billionen.

[2]) Dieselbe Wirkung wird durch wasseranziehende Mittel hervorgerufen, die den Quellungszustand des Caseïns verändern.

Die Fettkügelchen sind flüssig und bleiben es weit unter dem Erstarrungspunkt des Fettes[1]), da sie sich im unterkühlten Zustand befinden und werden erst durch Bewegung — Stossen und Schlagen beim Buttern — fest[2]).

b) Von Proteïn-(Eiweiss-)körpern sind zu nennen:

α) Caseïn (es kommt in Form einer Kalkverbindung als Käsestoff in der Milch vor);

β) Albumin (Eiweiss im engeren Sinn);

γ) Lactoglobulin;

δ) Lactoproteïn (Albuminose, Galactine).

α) Das Caseïn ist in der Milch in einer Menge von ca. 3,2% enthalten. Reines Caseïn ist ein feines weisses Pulver von saurer Reaktion, das sich in Alkalien und konzentrirter Säure löst, aber in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist.

Der Käsestoff der Milch ist eine Caseïnkalkverbindung (100 Thle. Caseïn und 1,55 Thle. Kalk), die gegen Lackmus neutral und gegen Phenolphtaleïn sauer reagirt[3]). Die Lösung derselben ist milchweiss, daher auch stark entrahmte Milch (mit 0,1% Fett) undurchsichtig ist. In der Milch findet sich die Caseïnverbindung nicht im gelösten, sondern im gequollenen Zustand vor; auf Zusatz von Säure wird sie zersetzt und Caseïn fällt aus: die Milch gerinnt. Eine solche Wirkung wird insbesondere durch Milchsäure (ca. 1%) hervorgerufen, die in der Milch selbst durch die Vegetation von Bakterien gebildet wird.

Ebenso wie Säuren bewirkt ein Auszug aus der Magenschleimhaut der Kälber Lab (vergl. w. u. bei Käse), ein Gerinnen der Milch; ferner labähnliche Stoffe, die durch Bakterien gebildet werden (vergl. w. u. Milchfehler).

β) Das Albumin ist in Wasser, verdünnter Säure, Soda- und Kochsalzlösung löslich; es wird durch Salpetersäure gefällt und durch Erwärmen auf 70 bis 75° koagulirt. Vom Blut- oder Serumalbumin ist es verschieden. Die Milch enthält ca. 0,6%.

γ) δ) Die beiden anderen Eiweissstoffe sind nur von untergeordneter Bedeutung.

c) Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ gehört zu den Disacchariden (Bd. III, S. 306).

Der gewöhnliche Milchzucker[4]) bildet grosse rhombische Krystalle, die sich in Wasser schwer lösen und weniger als Rohrzucker süssen.

Fehling'sche Lösung reduzirt er direkt.

Beim Kochen mit verdünnter Säure wird er gespalten:

$$\underset{\text{Milchzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galactose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Vergohren wird er durch gewöhnliche Hefe nicht, aber durch einige wilde Hefen.

Die wichtigste Veränderung ist seine besondere, durch einen stäbchenförmigen Spaltpilz — Bacillus acidi lactici — hervorgerufene Umwandelung in Milchsäure:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4\,C_3H_6O_3.$$

Für die Entwickelung dieses Pilzes liefert die Milch einen ausgezeichneten Nährboden. Er gedeiht am besten zwischen 35 bis 42°, während bei Temperaturen unter 10° oder über 43° sein Wachsthum gehindert wird.

Da die gebildete Milchsäure die Entwickelung des Pilzes hemmt, so wirkt ein Zusatz von Alkali oder Kreide fördernd für die Säuerung.

Wie Bacillus acidi lactici wirken noch andere Arten milchsäurebildend,

---

[1]) Erst bei Temperaturen unter 0° gehen die Fettkügelchen in den festen Zustand über, wobei die grösseren ihre Kugelform verlieren.

[2]) Aehnliche Erscheinungen der Unterkühlung beobachtet man beim Wasser, wenn man es fein vertheilt auf Sammt sprüht: es bleibt unter 0° flüssig und erstarrt erst nach erfolgter Erschütterung. Ganz allgemein zeigen die fetten Oele (Baumöl, Rüböl etc.) diese Eigenschaften.

[3]) Eine künstlich bereitete Verbindung von 100 Thln. Caseïn und 2,36 Thln. Kalk reagirt alkalisch und wird von Lab nicht zum Gerinnen gebracht. Eine dritte Verbindung mit 0,8 bis 1,2 Thln. reagirt gegen Lackmus saurer.

[4]) Durch Erwärmen des gewöhnlichen Milchzuckers (α-Modifikation) resp. Eindampfen der Lösung desselben, erhält man eine β- und γ-Modifikation, die sich durch das optische Drehungsvermögen unterscheiden (B. 1881. 2121).

während Bacillus butyricus und Clostridium butyricum zur Entstehung von Buttersäure Anlass geben; eine solche ist bei der Butterbereitung sorgsam zu vermeiden, da sich gleichzeitig unangenehm riechende und schmeckende Stoffe bilden.

Auch die gekochte Milch gerinnt nach einiger Zeit, obwohl hiebei die Milchsäurebakterien getödtet werden. Der Grund hiefür ist, dass andere widerstandsfähigere Mikroorganismen — insbesondere Tyrotrixarten — sich in der Milch entwickeln und hier eine labähnliche Substanz bilden, welche die Milch zum Gerinnen bringt (vergl. Käse).

d) Von Mineralbestandtheilen sind die löslichen Kalksalze von besonderer Bedeutung, da sie eine wichtige Rolle bei der Gerinnung des Caseïns durch Lab spielen. Bemerkenswerth ist das Vorkommen des Calciumcitrats.

Söldner fand in 1 l Milch mit einem Salzgehalt von 9,056 g:

Calciumcitrat	2,133 g
Monokaliumphosphat	1,156
Chlornatrium	0,962
Dikaliumphosphat	0,835
Chlorkalium	0,830
Tricalciumphosphat	0,806
Dicalciumphosphat	0,671
Kaliumcitrat	0,495
Calciumoxyd (an Caseïn gebunden)	0,465
Magnesiumcitrat	0,367
Dimagnesiumphosphat	0,336

Zusammensetzung der Milch anderer Thiere:

	Schafmilch	Ziegenmilch	Büffelmilch	Stutenmilch
Wasser	82,5	87,2	82,4	90,5
Feste Stoffe . . .	17,5	12,8	17,6	9,5
In diesen:				
Fett	5,3	4,5	7,8	1,1
Käsestoff	5,0	2,8		1,2
Albumin	1,5	0,5	4,8	0,7
Lactoproteïn . .	0,1	—		—
Milchzucker . . .	4,8	4,2	4,4	6,1
Asche	0,8	0,8	0,8	0,4

Vergl. a. Lintner, Handbuch der landw. Gewerbe. Berlin 1893; Fleischmann, Lehrbuch der Milchwirthschaft. Bremen 1893; Kirchner, Handbuch der Milchwirthschaft. Berlin 1891.

Eigenschaften der Kuhmilch.

Das spezifische Gewicht liegt bei 15° zwischen 1,028 bis 1,0345 und meist zwischen 1,030 bis 1,033. Die Zu- resp. Abnahme beträgt für je 5° 0,001.

Das spezifische Gewicht

des Milchfettes beträgt	0,93	bei 15°
„ Milchzuckers „	1,545	„ „
der fettfreien Trockenmasse beträgt	1,6	„ „

wenn dasjenige vom Wasser bei gleicher Temperatur 1 ist.

Die Reaktion ist amphoter, d. h. die Milch röthet blaues Lackmus und bläut rothes. Der Grund hiefür liegt in dem Gehalt an Alkalikarbonat und an neutralen, sowie sauren Alkaliphosphaten; denn erstere reagiren alkalisch, letztere sauer.

Kolostrum (Biest- oder Bischmilch) ist die unmittelbar oder einige Tage nach dem Kalben gelieferte Milch: eine gelbliche, zähe Flüssigkeit von strengem Geruch, etwas salzigem Geschmack und schwach saurer Reaktion, die beim Aufkocken gerinnt.

Milchfehler sind abnorme Veränderungen der Milch, die sich gleich oder meistens erst einige Zeit nach dem Melken bemerkbar machen, ohne dass die Kühe krank sind. Die Mehrzahl der Milchfehler sind auf Infizirung der Milch durch Mikroorganismen zurückzuführen; hieher gehört u. A.:

1. Blaue Milch ist besonders im Küstengebiet der Ostsee beobachtet und wird durch Bacterium cyangenetum hervorgerufen. An der Oberfläche der Milch entstehen nach 1 bis 3 Tagen blaue Flecken, welche unter Umständen die ganze Oberfläche überziehen.

Schnelle Verarbeitung, Desinfizirung (mit schwefliger Säure, Karbolsäure) und peinlichste Reinlichkeit sind Mittel zur Abhülfe. Giftig ist die veränderte Milch nicht.

2. Rothe Milch wird besonders von Micrococcus prodigiosus hervorgerufen, der auch auf anderen Nahrungsmitteln etc. Rothfärbung veranlasst. Die Milch kommt zum Gerinnen und nimmt einen Geruch nach Heringslake (Methylamin) an.

Auch durch Blut wird die Milch zuweilen roth gefärbt.

3. Gelbe Milch wird von Bacillus synxanthus hervorgerufen.

4. Schleimige oder fadenziehende Milch wird auf schleimige Gährung der Milch in Folge Vegetation bestimmter Bakterien zurückgeführt.

Die Bakterien infiziren leicht auch gesunde Milch; daher ist hier besonders Reinlichkeit und Desinfizirung angebracht.

5. Bittere Milch wird nicht durch Bakterien hervorgerufen, sondern durch bittere Futtermittel und Krankheiten der Kühe. Altmilchende Kühe liefern zuweilen nahe vor dem Trockenstehen salzig-bittere Milch.

Die Bildung sandiger Milch ist auf mangelhaftes Futter zurückzuführen. Mit der Milch werden hiebei sandige Massen entfernt, und im Euter scheiden sich Milchsteine ab, die aus Kalk- und Magnesiasalzen (Karbonaten und Phosphaten) nebst organischen Massen bestehen.

Konservirung der Milch (Süsserhaltung).

Um die für die Verwerthung der Milch höchst schädliche Vegetation der Bakterien hintanzuhalten, welche Gerinnen und Milchkrankheiten hervorrufen, ist reine Luft und peinlichste Sauberkeit im Molkereilokal von Nöthen; häufiges Desinfiziren der Molkereigeräthe mit Calciumbisulfit ist zweckmässig.

Die frisch gemolkene Milch ist möglichst schnell aus dem Stall zu entfernen und in Lokale mit reiner Luft zu bringen, da sie nicht nur leicht infizirt wird, sondern auch leicht Gerüche absorbirt.

Zu ihrem Schutz vor Infektionen dient

A. Abkühlung,

B. Erwärmen (Sterilisiren und Pasteurisiren).

Nach Versuchen von Soxhlet hält sich dieselbe Milch bis zur Gerinnung bei

35°	19	Stunden
30	21	„
25	29	„
20	48	„
17,5	63	„
15	88	„
10	208	„
2	2	Wochen.
0	3	„

Hieraus erhellt die grosse Bedeutung einer baldigen Abkühlung der frisch gemolkenen, warmen Milch, wenn dieselbe nicht sofort verbraucht wird.

Zur Abkühlung dienen die jüngst von Lawrence eingeführten Berieselungskühler, von denen Fig. 63 eine zweckmässige Konstruktion von Schmidt (Bretten) zeigt[1]). Die Milch strömt aussen über die schraubenförmig um einen Cylinder gelötheten Kühlröhren *A* und kann bei *B* abgelassen werden. Das Kühlwasser tritt bei *C* ein und wird oben abgeleitet (in der Figur nicht ersichtlich). Die Abkühlung soll auf mindestens 15° erfolgen.

B. 1. Pasteurisiren. Unter Zugrundelegung des Pasteur'schen Verfahrens zur Konservirung des Weins durch kurzes Erhitzen auf 55° glaubte man durch kurzes Erhitzen der Milch auf 65 bis 80° die störenden Mikroorganismen zu vernichten.

Die zahlreichen Konstruktionen von Pasteurisirapparaten (vergl. H. Weigmann, Methoden der Milchkonservirung, Bremen 1893) leiden aber an dem prinzipiellen Fehler, dass die Milch zu kurze Zeit erhitzt wird und daher eine unvollständige Vernichtung der vorhandenen Keime stattfindet. Daher ist denn auch mehrfach die Beobachtung gemacht worden, dass sich pasteurisirte Milch nur kurze Zeit länger als rohe Milch hielt. Dazu kommt noch, dass bei Anwendung der hohen Temperatur von ca. 80° jener Kochgeschmack eintritt, welcher bei den Konsumenten nicht beliebt ist.

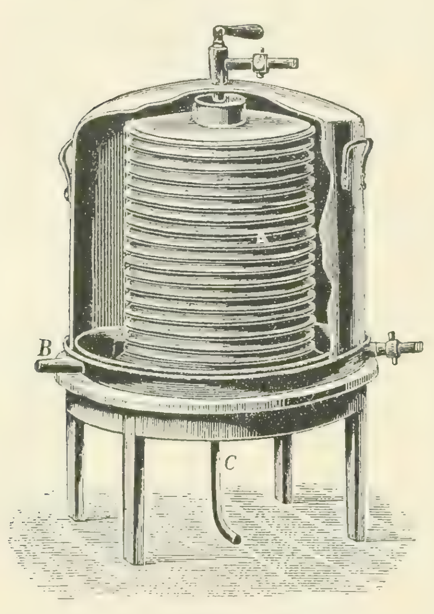


Fig. 63. Berieselungskühler.

Ein weiterer Punkt, der die Einführung des Pasteurisirverfahrens erschwert, ist das durch stellenweise Ueberhitzung der Milch hervorgerufene Anbrennen der Milch, d. h. die Abscheidung fester Stoffe, insbesondere Eiweisssubstanzen. Dieser Uebelstand tritt namentlich dort hervor, wo man die Milch durch Berieseln warmer Röhren (ähnlich wie die Röhrenkühler) erhitzt. In anderen Apparaten vermeidet man das Anbrennen durch starke Bewegung der Milch durch Rührwerke, sogar Bürstenrührwerk etc., Konstruktionen von Ahlborn, Hildesheim; Dierks & Möllmann, Osnabrück; Lehfeldt & Lentsch, Schöningen etc.).

In neuerer Zeit sind von Bitter Versuche angestellt worden, durch welche dem Pasteurisiren neue Bedeutung zugewiesen wird. Bitter erhitzte die Milch längere Zeit auf eine Temperatur von 68° und wies nach, dass hiebei die Bakterien — insbesondere die Tuberkelbazillen — vernichtet werden. Sein für die Praxis vorgeschlagener Apparat zeigt die durch Fig. 64 veranschaulichte Einrichtung. In

[1]) Behufs Sterilisirung ist der Apparat mit einem Mantel umgeben (vergl. weiter unten).

einem cylindrischen Gefäss aus verzinntem Kupfer von ca. 50 l Inhalt befindet sich eine Dampfschlange, die am Boden des Gefässes in ein zweites enger gewundenes Schlangenrohr übergeht, das am oberen Ende umbiegt, zwischen den Lücken des aufsteigenden Rohres zum Boden zurückkehrt und durch diesen hindurchgeführt ist. Durch dieses stark verzweigte Rohrsystem wird ein schnelles Erwärmen der im Cylinder befindlichen Milch bewirkt.

Besondere Hähne leiten die Milch, den Dampf und das Kondenswasser ab. Ein besonderes Rührwerk bewirkt eine gleichmässige Erwärmung der Milch.

Damit nicht nach dem Pasteurisiren die Milch im Kühler und in den Transportkannen von neuem infizirt wird, sterilisirt Bitter beide durch Wasserdampf. Als geeigneter Kühler wird der oben beschriebene von Schmidt verwendet. Derselbe wird mit einem Mantel umgeben, der unten auf dem Rande des Sammelgefässes dicht befestigt wird; den Dampf zum Sterilisiren leitet man unten ein und führt ihn oben durch einen Rohransatz fort.

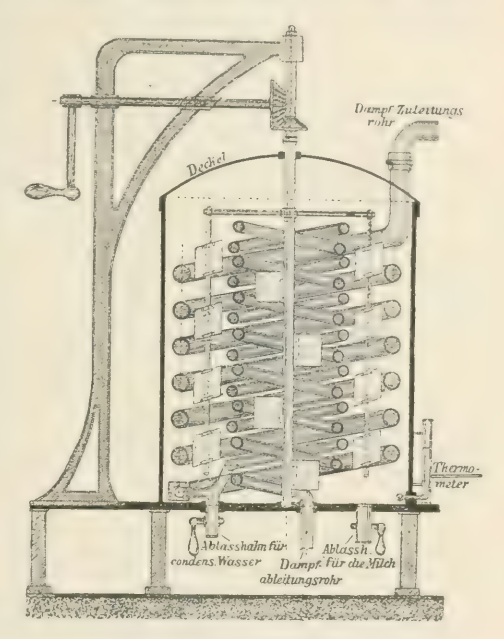


Fig. 64. Pasteurisirapparat.

Die Transportkannen sind zur Sterilisirung oben mit zwei Röhren versehen, von denen eines bis auf den Boden reicht, während das andere nahe unter dem Deckel endigt; durch ersteres wird der Dampf zu-, durch das zweite abgeleitet.

Als geeignetste Temperatur zum Pasteurisiren ist nach Bitter 75° zu wählen. Arbeitet man mit 500 l Milch in einem entsprechend grossen Gefäss, so erfordert das Anwärmen auf 75° ca. 15 Minuten; diese Temperatur ist dieselbe Zeit innezuhalten, das Kühlen dauert 30 Minuten.

Die nach diesem Verfahren pasteurisirte Milch ist von pathogenen Bakterien frei und hält sich unter den ungünstigsten Verhältnissen mindestens 30 Stunden länger wie andere, ohne dass der Geschmack oder die Verbutterungsfähigkeit der Milch gelitten hätte. Die Kosten sind höchstens 0,03 bis 0,06 M. für 1 l.

2. Das Sterilisiren der Milch hat — im Gegensatz zu dem obigen Verfahren — die Aufgabe, sämmtliche vorhandene Mikroorganismen zu tödten. Die durch die bakteriologischen Forschungen erwiesene Thatsache, dass die rohe Milch Träger zahlreicher pathogener Mikroorganismen[1]) ist, hat in neuerer Zeit das Verlangen nach sterilisirter Milch zumal für Kinder sehr rege gemacht.

[1]) Insbesondere entwickeln sich in ihr der Tuberkel-, Milzbrand-, Cholera-

Die ersten praktischen Versuche zur Konservirung der Milch durch einmaliges starkes Erhitzen scheinen von Nägeli ausgegangen zu sein, der solche 1897 ausstellte; später folgten Scherff, Drenckhahn und Dahl.

Nach Soxhlet's Versuchen ist eine frische Milch regelmässig durch dreiviertelstündiges Erhitzen auf 100° vollkommen zu sterilisiren und bleibt dann Monate lang bei mittlerer Zimmertemperatur unzersetzt.

Jede normale, frische Milch, die nach dem obigen Sterilisiren bei 35° (Brutwärme) mindestens 1 Monat lang unzersetzt bleibt, bezeichnet Soxhlet als Kindermilch.

Zum Sterilisiren der Milch in Haushaltungen hat Soxhlet einen einfachen Apparat angegeben[1]), der sich allenthalben sehr gut bewährt hat. Er besteht aus einem Kochtopf mit Deckel, in dem ein Flascheneinsatz mit Füssen steht. Man giebt Wasser in den Topf, setzt die Flaschen in den Einsatz und kocht; eine neuerdings von ihm eingeführte Verbesserung am Verschluss hat die Brauchbarkeit noch erhöht[2]).

Zum Sterilisiren im Grossbetrieb ist von Neuhauss, Gronwald und Oehlmann ein Verfahren durchgeführt worden, nach welchem die in Einzelflaschen gefüllte Milch erst bei 85 bis 90° einer Vorsterilisirung unterworfen wird und dann auf 102° erhitzt wird.

Das Verfahren ist in mehreren städtischen Molkereien eingeführt worden. Eine entsprechende Umgestaltung hat es erfahren, wenn die Milch nicht in Flaschen, sondern in Kannen von 10 bis 20 l Inhalt versandt wird (vergl. Fleischmann, l. c. S. 257).

Ueber ähnliche Sterilisirapparate vergl. Weigmann (l. c.).

Eingedickte Dauermilch (Condensed milk) wurde von einer englischen Gesellschaft zuerst in Cham am Zuger See im Jahre 1866 bereitet. Zu ihrer Bereitung wird die Milch nach Zusatz von ca. 12 bis 13 % Rohrzucker im Vakuum auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ ihres Volumens eingedickt.

Konservirung durch Chemikalien.

a) Ein Zusatz von Natriumbikarbonat kann zwar die Säurebildung aufschieben, hindert aber nicht die Gerinnung, da dieselbe wie erwähnt auch durch Bakterien hervorgerufen wird, die ein labähnliches Ferment erzeugen;

b) ein Zusatz von Borsäure vermag die Milch kurze Zeit zu konserviren, ist aber in sanitärer Beziehung bedenklich; den Bakterienwachsthum hemmt sie nur schwach;

c) von Salicylsäure, die der Milch auch einen etwas süsslichen Geschmack verleiht und stärker wirkt als Borsäure, gilt das Gleiche;

d) Borax und Kalk haben sich ebensowenig brauchbar erwiesen. Ob Fluorsalze zur Konservirung geeignet sind, müsste noch durch genauere Prüfung erwiesen werden.

e) Erwähnt sei, dass Villon (Chem. Z. 1894, S. 236) die Milch durch Behandeln mit Sauerstoff unter Druck konserviren will.

---

bazillus. Der erstere findet durch Milch häufige Verbreitung, zumal wenn die Kühe mit Tuberkulose behaftet sind.

[1]) Münch. med. Wochenschrift 1885, d. Weigmann l. c.

[2]) Münch. med. Wochenschrift 1891, 19. 20. Weigmann l. c.

Untersuchung der Milch.

a) **Probenahme**. Eine richtige Probenahme ist für die Untersuchung sehr wesentlich, da sich die Milch beim Aufbewahren in eine fettreichere und eine fettdünnere Schicht trennt. In einer Milch, die ca. 4 Stunden transportirt wurde, fand man in der

obersten	Schicht	ein	spez.	Gew.	1,0275;	einen	Trockensubstanzgehalt	von 17,68 %
zweiten	„	„	„	„	1,0350	„	„	„ 11,65
dritten	„	„	„	„	1,0340	„	„	„ 11,26
vierten	„	„	„	„	1,0355	„	„	„ 11,23
fünften	„	„	„	„	1,0340	„	„	„ 11,25
untersten	„	„	„	„	1,0355	„	„	„ 10,75

Es erhellt daraus, dass die Milch vor der Prüfung gut durchzumischen ist, wozu zweckmässig der **Brandt'sche Milchtheiler** dient.

b) Zur eigentlichen Prüfung dienen die sogen. **Schnellmethoden**, welche eine Kontrole über die Beschaffenheit der Milch ausüben sollen und andererseits spezielle **chemische Methoden** zur wissenschaftlichen Untersuchung; hier sind nur die ersteren zu berühren.

b) 1. Das **spezifische Gewicht** wird mit einem Aräometer — **Lactodensimeter** — bestimmt. Ob die Milch rein und unverfälscht ist, kann nicht auf Grund dieser Bestimmung allein entschieden werden; hiezu bedarf es der

2. **Fettbestimmung**. In der Praxis dient hiezu vielfach das **Cremometer**, ein Messcylinder, in welchen 100 ccm Milch gegossen werden; nach 24 Stunden liest man das Volumen des oben abgesetzten Rahms ab. Gute Vollmilch soll 10 bis 14 % Rahm bilden. Schneller rahmt die Milch ab, wenn man nach **Quesneville's** Vorschlag Alkali zusetzt.

Das **Lactobutyrometer** besteht aus einer engen, kalibrirten Glasröhre, in der man 10 ccm Milch, nach Zusatz von Essigsäure, mit Aether ausschüttelt; hierauf scheidet man durch Zusatz von Alkohol das Fett aus seiner Aetherlösung ab und liest das Volumen der Fettschicht ab. Die **Acidbutyrometrie** nach **N. Gerber** scheint für die Fettbestimmung am geeignetsten zu sein (Chem. Z. **1894**. 1816).

Der **Lactokrit** ist eine Centrifuge, mit der man die mit Säure versetzte Milch durch Ausschleudern von Fett befreit und alsdann das Volumen der Fettschicht misst.

Babcock's Milchprüfer weicht insofern vom Lactokrit ab, als die Ausschleuderung nicht in engen Röhren, sondern in grösseren Flaschen vorgenommen wird, deren Hals kalibrirt ist.

Die **aräometrische Fettbestimmungsmethode** von **Soxhlet** beruht auf folgendem Prinzip: Schüttelt man eine bestimmte Menge Milch mit Kalilauge und einer bestimmten Aethermenge aus, so entsteht eine ätherische Lösung sämmtlichen Fettes, deren spezifisches Gewicht in bestimmtem Verhältniss zur Menge des Milchfettes steht, so dass nach Ermittelung dieses spezifischen Gewichtes der Fettgehalt der Milch bestimmt ist.

Auch der **Fjord'sche Kontrolapparat** beruht auf der Entrahmung der Milch durch Ausschleudern.

Andere Methoden, die aber weniger exakte Resultate liefern, gründen sich darauf, dass die Milch um so undurchsichtiger ist, je mehr Fettkügelchen sie enthält: **Feser's Lactoskop**. (Vergl. a. über **Milchanalyse Weibull**. Chem. Z. **1894**. 926.)

Ueber die Bestimmung von **Caseïn, Albumin, Milchzucker, Konservirungsmitteln**, sowie über bakteriologische Untersuchung s. **König** l. c.

Verfälscht wird die Milch vor allem mit Wasser, das entweder der frischen und guten Kuhmilch zugesetzt wird oder auch der Magermilch, um deren spezifisches Gewicht herabzusetzen.

Am meisten wird theilweise abgerahmte Abendmilch mit frischer Morgenmilch vermischt und dann verkauft (**König** l. c. S. 258).

Zur **Marktkontrole** der Milch empfiehlt das **Kaiserliche Gesundheitsamt** folgende Gesichtspunkte:

1. Der Verkauf von Milch, welche soweit sauer geworden ist, dass sie beim Kochen gerinnt, ist nach Möglichkeit zu verhindern.

2. Der Verkauf von **Biestmilch** (Kolostrum s. o.) unter der Bezeichnung Milch ist unstatthaft, da ihre Zusammensetzung wesentlich von derjenigen der

Milch abweicht, und da sie vermöge ihres reichlichen Salzgehaltes, vielleicht auch noch aus anderen Ursachen, erfahrungsgemäss geeignet ist, Verdauungsstörungen wenigstens bei kleinen Kindern, herbeizuführen. Ebenso ist blaue, schleimige, bittere und rothe Milch, überhaupt Milch mit irgend welchen ungewöhnlichen Eigenschaften, sowie Milch von Thieren, welche an schweren Allgemeinerkrankungen leiden, als nicht geeignet für die Ernährung des Menschen zu betrachten.

3. Der Zusatz von Konservirungsmitteln, wie kohlensaures Natrium, Salicylsäure, Borax, Borsäure, zur Milch ist ebenfalls zu verbieten, da diese Substanzen sich im menschlichen Körper nicht indifferent verhalten, und da es unter Benutzung der konservirenden Wirkung niedriger Temperaturen leicht gelingt, die Milch ausreichend lange vor Zersetzung zu schützen.

4. Berücksichtigt man die Wichtigkeit des Fettes in seiner Bedeutung als Nährstoff, so leuchtet ein, dass es nicht gleichgültig ist, ob Milch mit ihrem natürlichen Fettgehalte oder entrahmte Milch genossen wird. Es würde daher erwünscht sein, dass die Milch im Handel mit deutlicher Bezeichnung der Gefässe als volle Milch oder als abgerahmte feilgehalten werde. Von der Milch im Verkehre würde demnach zu fordern sein, dass sie, falls sie nicht die Eigenschaften der vollen Milch besitzt, ausdrücklich als abgerahmte Milch, Magermilch etc. angeboten werde.

Es empfiehlt sich demnach eine Vorschrift folgenden Inhaltes:

Die in den Verkehr kommende, zum menschlichen Genusse bestimmte Handelsmilch muss, sofern sie nicht durch eine entsprechende Bezeichnung (Magermilch, abgerahmte Milch u. dergl.) als minderwerthig kenntlich gemacht wird, bei 15° ein spezifisches Gewicht von 1,029 bis 1,034 haben[1]. Dieselbe darf nicht weniger als 2,4% Butterfett und 10,9% Trockenbestandtheile enthalten. Sollte in vereinzelten Fällen das spezifische Gewicht nicht innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen liegen, wohl aber der Gehalt an Fett und Trockensubstanz, so soll dies letztere Moment für die Beurtheilung der Milch entscheidend sein.

Butterbereitung.

Beim Stehen der Milch scheidet sich oben eine Schicht ab, die wesentlich aus Fettkügelchen besteht, die in Folge ihres niederen spezifischen Gewichts in die Höhe steigen, wobei sie auch andere Milchbestandtheile mit sich reissen. Die mehr oder weniger fettfreien unteren Milchschichten heissen Magermilch.

Zur Verarbeitung auf Butter dient der Rahm am häufigsten, seltener verwendet man die Milch selbst, denn im ersteren Fall erhält man die süsse Magermilch als Nebenprodukt, im letzteren die weniger werthvolle gesäuerte Buttermilch.

Je vollkommener die Abscheidung des Fettes — die Aufrahmung — erfolgt, um so grösser ist die Ausbeute an Butter.

Von Einfluss für die Aufrahmung ist:

a) die Zähflüssigkeit der Milch, insofern das Aufsteigen der Fettkügelchen um so leichter erfolgt, je leichtflüssiger die Milch ist;

b) der Fettgehalt, da unter sonst gleichen Verhältnissen fettreiche Milch besser als fettarme aufrahmt;

c) das Mischen und Stehen der Milch, bevor sie in die Aufrahmgefässe kommt; je schneller die Milch, ohne erschüttert zu werden, zum Aufrahmen gelangt, um so besser ist die Ausbeute[2].

---

[1]) Das spezifische Gewicht der halbabgerahmten Milch liegt wegen des veränderten Fettgehaltes durchschnittlich 0,002° höher und schwankt zwischen 1,031 bis 1,036; das der ganz abgerahmten oder centrifugirten Milch ist durchweg um 0,003 bis 0,005° höher, es schwankt zwischen 1,032 bis 1,037 und beträgt im Mittel 1,0345.

[2]) Wahrscheinlich, weil beim Aufbewahren der Milch ein Quellen des Caseïns stattfindet, wodurch die Zähflüssigkeit vergrössert und das Aufsteigen des Fettes erschwert wird.

d) die Temperatur; höhere Wärmegrade begünstigen die Aufrahmung, niedere hemmen sie.

Die Aufrahmverfahren zerfallen in

I. Verfahren mit freiwilliger Aufrahmung;
II. Centrifugalaufrahmung.

I. Von ersterem Verfahren kann man zwei Unterarten:

A. ohne dauernde Wasserkühlung und
B. mit dauernder Wasserkühlung

unterscheiden.

A. Erwähnt sei noch:

1. das holländische Aufrahmverfahren,
2. das holsteinische Aufrahmverfahren.

A. 1. Das holländische Verfahren ist wahrscheinlich das älteste, da es bereits im 12. Jahrhundert ausgeübt wurde.

Man kühlt hienach die Milch vor dem Einschütten in die Aufrahmgefässe ab und lässt sie dann in flacher Schüttung bei Zimmerwärme aufrahmen. Zur Abkühlung dienen kupferne, verzinnte Gefässe, die man so lange in kaltes Wasser stellt, bis sich die Temperatur von Milch und Wasser ausgeglichen hat. Zum Aufrahmen gebraucht man in Nordholland Bütten aus Buchenholz von 4 bis 6 l Inhalt und ca. 8 bis 12 cm Höhe; abgerahmt wird alle 36 Stunden, im Sommer früher. In Südholland werden Gefässe von 40 bis 45 l Inhalt und 12 bis 15 cm Tiefe verwendet; aufgerahmt wird alle 12 Stunden.

A. 2. Das holsteinische Verfahren hat insbesondere die flache Schüttung mit dem holländischen gemeinsam. An Stelle der früher verwendeten hölzernen Bütten dienen jetzt meist Weissblechsatten von 2 bis 8 l Inhalt; zweckmässig dient ein Berieselungskühler zum Abkühlen der Milch. Beide Verfahren sind jetzt veraltet.

Versuche von Kirchner ergaben folgende Resultate:

A. Winter.

Temperatur der Milch im Milchkeller °	Höhe der Schüttung mm	Aufrahmungszeit ungekühlt Stunden	Aufrahmungszeit gekühlt Stunden	Ausrahmungsgrad[1] ungekühlt %	Ausrahmungsgrad[1] gekühlt %
10—13	45	38		89,68	88,98
B. Sommer.					
17—22	45	20	25,5	76,89	81,47

Der mittlere Aufrahmungsgrad ist 75 bis 80%; über 90% steigt er selten.

B. Das Schwartz'sche Verfahren ist durch Anwendung einer dauernden Wasserkühlung der Milch während des Aufrahmens gekennzeichnet; dagegen unterbleibt ein Vorkühlen der Milch; die Aufschüttung ist eine sehr hohe und beträgt 40 bis 50 mm.

Er verwendet Weissblechgefässe von 40 bis 50 l Inhalt, deren

[1]) Der Ausrahmungsgrad gibt die im Rahm erhaltene Menge Fett in Gewichtsprozenten des Gesammtfettgehaltes der Milch an. Enthalten z. B. 100 kg Milch 4 kg Fett und sind im Rahm 3 kg Fett enthalten, so ist der Aufrahmungsgrad 75%.

Form und Lage im Kühltrog aus Fig. 65 erhellt; das Kühlwasser tritt bei *a* ein und wird bei *b* abgeleitet: durch Eis wird die Kühlung vergrössert, wenn die Temperatur über 10° steigen sollte. Die Milch ist möglichst warm einzubringen, so dass der Temperaturunterschied zwischen Milch und Wasser ein möglichst grosser ist. Beim Abkühlen der Milch sinkt die Temperatur der Fettkügelchen langsamer als diejenige der Milchflüssigkeit; hiedurch wird der Unterschied im

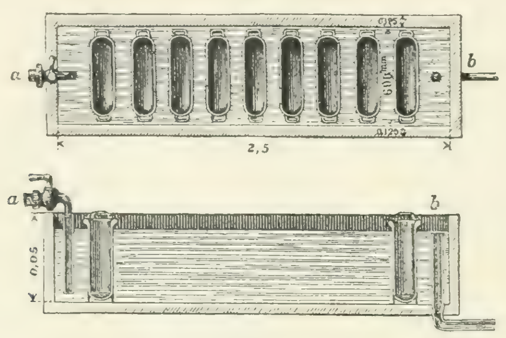


Fig. 65. Schwartz'scher Kühltrog.

spez. Gew. ein grösserer, die Fettkügelchen steigen und werden in die Höhe getrieben.

Ueber die Ausbeute im Vergleich zum holsteinischen Verfahren ergaben Versuche von Fleischmann Folgendes:

	Ausrahmungsgrad nach		
	12 Stunden	24 Stunden	36 Stunden
Holsteinisches Verfahren. (Pro Satte ca. 5 kg Milch; Höhe der Schüttung 5,2 cm)	80,11 %	87,44 %	90,93 %
Schwartz'sches Verfahren. (Pro Gefäss ca. 30 kg Milch; Höhe der Schüttung 40,5 cm)	82,49 %	89,46 %	90,21 %

Im Mittel kann der Ausrahmungsgrad bei 36stündiger Abrahmung und hinlänglicher Kühlung zu 80 % angenommen werden.

Die Bedeutung des Schwartz'schen Verfahrens, die ihm so grosse Verbreitung seit seiner Einführung im Jahr 1864 verschafft hat, liegt darin, dass man einen befriedigenden Ausrahmungsgrad in stets gleichmässiger Weise erreicht und sowohl Rahm als Magermilch völlig süss sind; ferner werden in Folge der niederen Temperatur Milchfehler vermieden. Der Betrieb ist ausserdem ein einfacher und erfordert nur wenig Raum: 0,2 bis 0,3 qm auf 1 Kuh.

Als Nachtheil ist dagegen der Verbrauch an Kühlwasser bezw. Eis zu bezeichnen.

Durch Einführung der Entrahmung durch Centrifugalkraft hat auch dieses Verfahren an Bedeutung verloren.

II. Entrahmung durch Centrifugalkraft.

Die Entrahmung der Milch mittelst Centrifugen ermöglicht es, den Ausrahmungsgrad leicht auf 93 bis 95 % zu bringen, während ihn die vorher genannten Verfahren selten über 85 % brachten. Ferner ist die Verarbeitung eine schnelle und kontinuirliche, so dass die schädigenden Einflüsse von Bakterien etc. zum Fortfall kommen, und der Betrieb zu einem fabrikmässigen wird.

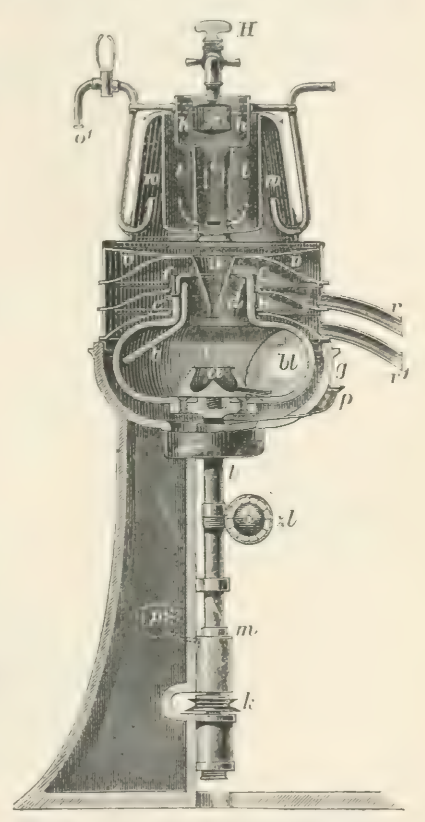


Fig. 66. Laval's Separator mit Vorwärmer. Jönsson's Patent.

Die Anwendung der Centrifugalkraft zur Trennung von Fettkügelchen und Milchflüssigkeit ist zuerst 1859 von Fuchs und einige Jahre später von Prantl versucht worden, ohne dass befriedigende Resultate erzielt worden waren. Erst 1876 wurde von Lehfeldt (Schöningen) eine Milchschleuder für unterbrochenen Betrieb konstruirt, die in mehreren städtischen Molkereien in Anwendung kam.

Drei Jahre später erfand de Laval (Schweden) seinen Separator, eine Centrifuge mit kontinuirlichem Betrieb, die sich in der Praxis ausgezeichnet bewährte und der zahlreiche ähnliche Konstruktionen folgten.

Um auch kleineren Molkereien die rationelle Centrifugenentrahmung zugänglich zn machen, sind seit 1886 Handcentrifugen eingeführt worden.

Zu bemerken ist, dass die Milch am zweckmässigsten nach Vorwärmung auf ca. 30 ° in die Centrifuge gelangt und ihre Zuführung in gleichmässigem Strom durch besondere Regulirvorrichtung stattfindet. Die Entrahmung ist um so vollkommener, je grösser die Tourenzahl ist, und zwar ist der Fettgehalt der Magermilch in Prozenten etwa umgekehrt proportional dem Quadrat der Trommelumlaufszahl per Minute.

1. Die Einrichtung des de Laval'schen Separators, in Verbindung mit einem Vorwärmer, wie ihn das Bergedorfer Eisenwerk[1]) herstellt, geht aus Fig. 66 hervor. Die Lauftrommel A wird in schnelle Rotation versetzt und schleudert Magermilch und Rahm

[1]) Bei Hamburg.

in die Auffangegefässe *B* resp. *C*. Die Milch fliesst aus dem Vorwärmer zunächst in den Becher *a*, aus dem sie in die Trommel *A* selbst gelangt; hier wird sie durch Blechwand *bl* gezwungen, an der Bewegung der Trommel Theil zu nehmen. In Folge dessen sammelt sich der Rahm in der Mitte an und wird durch die ständig nachströmende Milch bei *d* über den Rand des Trommelhalses in den Kranz *C* gedrängt, aus welchem ihn das Ansatzrohr *r* leitet. Die an den äussersten Umfang der Trommel geschleuderte Magermilch wird durch Rohr *b* abgeführt und gelangt durch die Oeffnung *c* in einen Ring *B*, aus dem sie das Rohr r_1 abführt.

Durch Erweitern oder Verengern der Ablauföffnung *c* mittelst Schraube *f* lässt sich mehr oder weniger Magermilch ableiten und

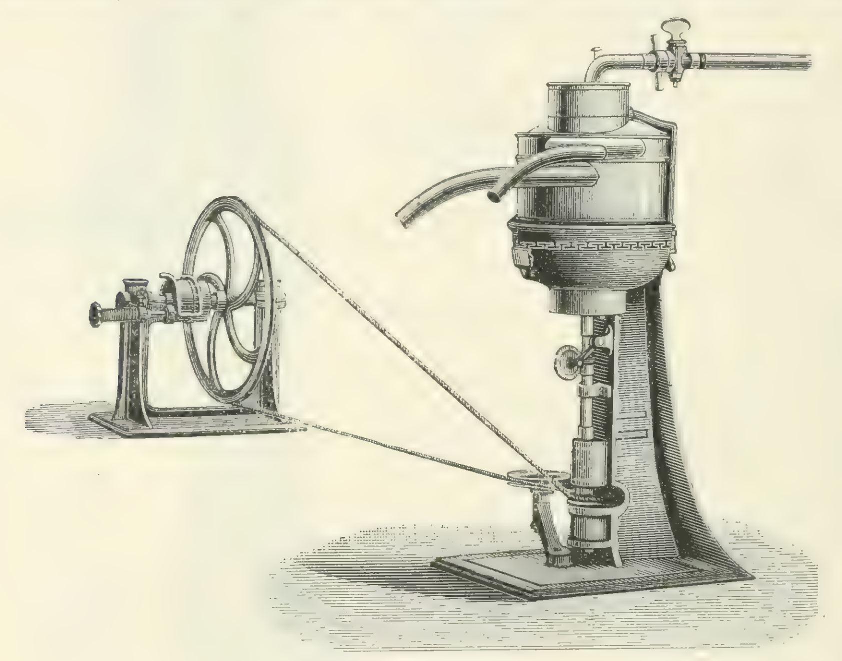


Fig. 67. Alphaseparator I.

damit das Verhältniss zwischen Magermilch und Rahm verändern. Die Welle der Centrifuge *C* sitzt in einer Holzbüchse *m* auf der eigentlichen, durch Schnurscheibe *k* bewegten Triebwelle; *p* sind Schmiernäpfe, *zl* ist ein Zählwerk für die Tourenzahl der Welle.

Zum Vorwärmen der Milch dient das über der Centrifuge sich befindende Gefäss, der Jönsson'sche Vorwärmer. Die Milch gelangt aus dem Vollmilchbassin durch Hahn *H* in das Gefäss *h*; Schwimmer *sr* regulirt den Zufluss, insofern er bei zu kräftigem Milchzutritt in die Höhe getrieben wird und die Zulaufröhre verschliesst. Die Milch verlässt *h* durch die Röhre *i*, füllt das topfartige Gefäss *t* an und fliesst oben über in den Blechdeckel *v*, den sie durch Trichter *u* verlässt und dann direkt in die Trommel tritt. Zum Anwärmen dient der Raum *w*, der Wasser enthält, in welches durch Rohr *o* Dampf eingeleitet wird; Kondenswasser führt Rohr o_1 ab.

Die Aufstellung eines Separatoren mit Vorwärmer und Motor geht aus Fig. 67 hervor.

Eine wesentliche Verbesserung ist durch den Dampfturbinen-Separator derselben Firma getroffen, der ohne Dampfmaschine, Transmissionen, Riemen etc. arbeitet, da eine Dampfturbine direkt mit dem Separator verbunden ist.

Ein Separator grösserer Konstruktion entrahmt in 1 Stunde 650 l Milch mit einem Aufrahmungsgrad von 91 bis 92 %.

Als Separatorschlamm scheidet sich beim Betrieb eine weissgraue Masse von ca. 30 % Trockensubstanz ab, die alle Verunreinigungen der Milch (Haare, Koth etc.) nebst Proteïnstoffen enthält; die Menge beträgt ca. 0,1 % vom Gewicht der Milch.

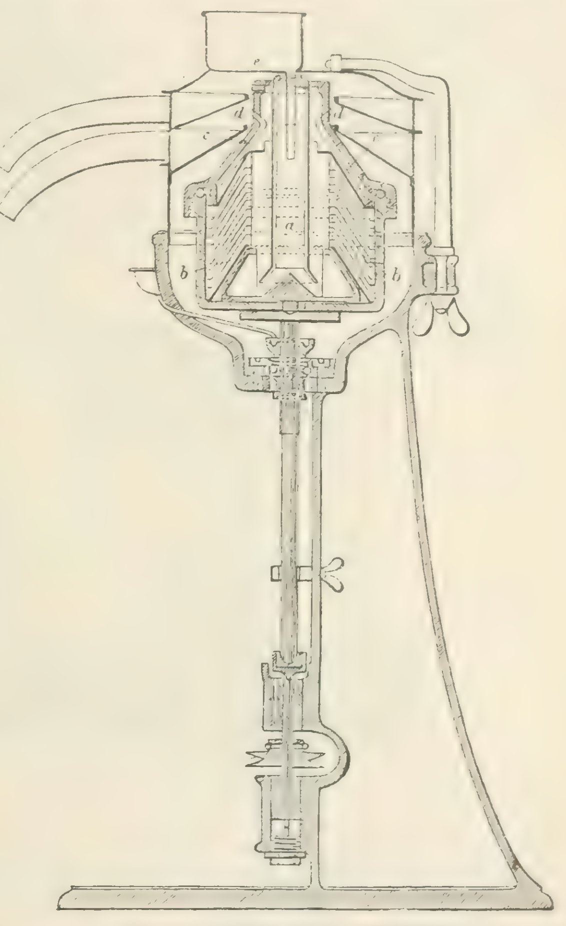


Fig. 68. Alphaseparator, Durchschnitt.

Eine wesentliche Veränderung hat der Separator dadurch erfahren, dass durch Einsetzen zahlreicher konischer, über einander befindlicher Blechteller in die Trommel die Milch gezwungen wird, den Zwischenraum zwischen den Tellern in ständigem Strom zu durchfliessen und dadurch schneller entrahmt. Die so erhaltenen Alphaseparatoren derselben Firma bedürfen eines verhältnissmässig geringeren Kraftaufwands und sind im Stande in 1 Stunde bis zu 2100 l Milch bei 6000 Umdrehungen zu entrahmen. In Fig. 68 ist ein Bergedorfer Alphaseparator abgebildet. Die Vollmilch fliesst durch die Milchzuführungsröhren *a* in die Trommel und verbreitet sich über die Blechteller *b*, indem sie gleichzeitig entrahmt wird. Die Magermilch wird durch Röhre *c* abgeleitet und fliesst bei *d* ab; der Rahm steigt nach *e* hoch und wird dort ständig ausgeschleudert.

2. Die Milchcentrifuge von Lehfeldt-Lentsch — in ihrer neuesten Konstruktion Multiplex genannt — zeichnet sich durch einen

sehr ruhigen Gang auch bei ausserordentlicher Geschwindigkeit — 6000 Umdrehungen in 1 Minute — und ungleichmässiger Belastung aus; erreicht wird dies durch sinnreiche Lagerung der Spindel.

Die eigentliche Entrahmung findet in einer, aus einem Stück geschmiedeten Stahltrommel statt, die mit Kugeln angefüllt sind; hiedurch wird eine sehr ergiebige Ausschleuderung der Milch erreicht. Die Reinigung des Multiplex ist eine leichte.

Zum gleichmässigen Zufluss der Milch dient ein sinnreiches Schwimmkippbassin (Fig. 69). In einem mit Wasser gefüllten Gefäss *a* schwimmt, an der Längsseite durch Charniere gehalten, ein zweites Gefäss, das die Milch enthält. Der Ausfluss der Milch erfolgt durch Heberohr *r*; in dem Maasse wie sich das Milchgewicht

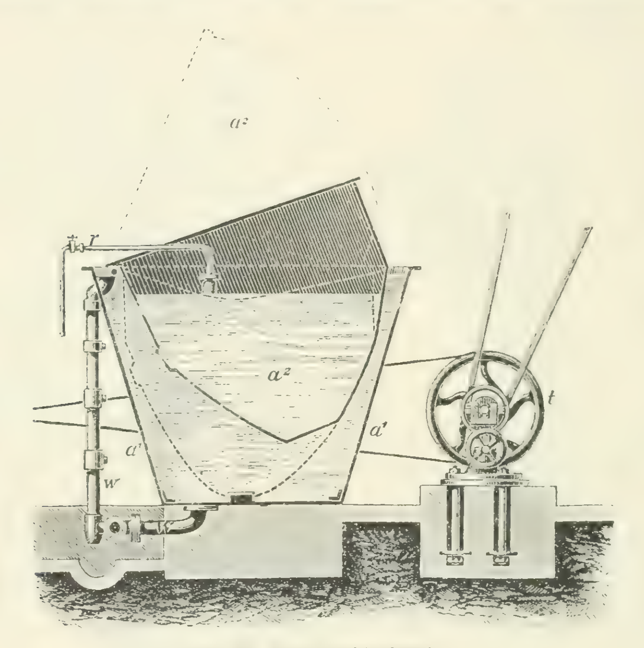


Fig. 69. Schwimmkippbassin.

verringert, hebt sich das Gefäss *a*, wie die punktirte Zeichnung zeigt, bis die letzte Menge Milch abgeflossen ist. Der Stand des Wassers wird bei ständigem Zufluss desselben durch das Ueberflussrohr *w* regulirt.

Das Schwimmkippbassin wird zwischen Centrifuge und Vorgelege aufgestellt.

Die dänische Milchcentrifuge von Burmeister & Wain[1]) (Patent Nielsen und Petersen) ist in Fig. 70 abgebildet. Sie unterscheidet sich wesentlich dadurch von den obigen Konstruktionen, dass Rahm und Magermilch durch zwei Röhren d und d_1 aus der Trommel herausgeschält werden; da beide während des Betriebes zu verstellen sind, lässt sich die Konsistenz von Rahm oder Magermilch beliebig

---

[1]) Vertreter: E. Ahlborn (Hildesheim).

verändern; bemerkenswerth ist ferner das eigenartig gebaute Sicherheitsvorgelege, welches die Tourenzahl auf das vorgeschriebene Maass beschränkt.

Die Trommel t ist von einem Schutzmantel c umgeben: in ihrem Innern befindet sich oben die Scheibe s, die am Trommelumkreis den

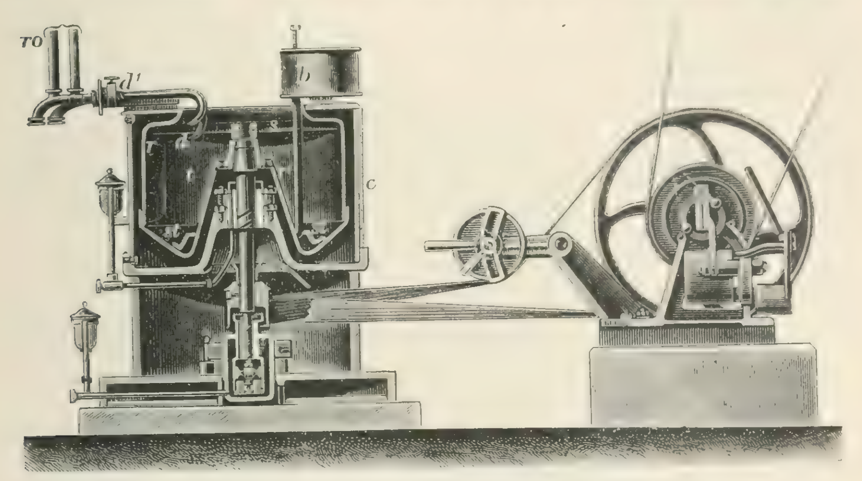


Fig. 70. Burmeister & Wain's Milchcentrifuge für Kraftbetrieb.

kleinen Zwischenraum r frei lässt. Unten ist an der Trommel ein Stahlring st befestigt, der einen Spalt zwischen sich und dem Trommelboden frei lässt. Die Milch fliesst aus dem Behälter b durch r_1 auf der Innenseite des Ringes in die Trommel ein und wird durch den Spalt gegen die Trommelwand geschleudert; die Magermilch geht an den Trommelwandungen in die Höhe, fliesst durch r über s und wird von Rohr d' abgeführt, während Rohr d den Rahm herausschält.

Die Centrifuge entrahmt bei einer Umdrehungszahl von 2700 bis 4000 in 1 Minute 350 bis 1200 l in 1 Stunde: der Ausrahmungsgrad ist 90 bis 92,5 %.

Von den für Handbetrieb bestimmten Milchcentrifugen, deren erste de Laval einführte, sei der Victoria-Handseparator von Watson, Laidlow & Co. [1] (Glasgow)

Fig. 71. Handentrahmungsmaschine Balance.

[1]) Vertreter: Dierks & Möllmann (Osnabrück).

erwähnt, ferner die gut arbeitende Handentrahmungsmaschine (Balance) der Holler'schen Karlshütte (bei Rendsburg); letztere wird durch Fig. 71 in äusserer Ansicht veranschaulicht. Die kleinen Apparate entrahmen stündlich 100 l Milch. (Weitere Centrifugen s. Fleischmann l. c. S. 127.)

Rahm und Magermilch sind sofort möglichst stark zu kühlen; um eine gute Butter zu erhalten, geht man zweckmässig bis auf 3° herab, mindestens soll aber die Temperatur des Rahms auf 10° erniedrigt werden.

Die Magermilch hat wegen ihres Gehaltes an Caseïn, Fett und Zucker noch als Nahrungsmittel Werth und wird viel direkt konsumirt; hiefür ist sie noch sorgfältiger als Vollmilch zu pasteurisiren. Weiterhin findet sie in der Käsebereitung Verwendung und soll neuerdings auch in der Brodfabrikation das Wasser ersetzen.

Für die Zusammensetzung giebt König (l. c.) folgende Durchschnittszahlen an:

Magermilch gewonnen durch	In der Magermilch					In der Trockensubstanz		
	Wasser %	Stickstoffsubstanz %	Fett %	Milchzucker %	Salze %	Stickstoffsubstanz %	Fett %	Stickstoff %
1. Centrifugiren	90,60	3,06	0,31	5,29	0,74	38,36	3,34	6,14
2. Sattenverfahren . . .	90,43	3,26	0,87	4,74	0,75	34,09	9,09	5,45
3. Schwartz'sches Verfahr.	90,68	3,03	0,70	4,84	0,75	32,53	7,56	5,20

Die Schwankungen im Fettgehalt sind bei dem Centrifugenverfahren wesentlich geringer als bei dem Sattenverfahren; sie betragen im ersten Fall 0,2 bis 2,5%, im zweiten 0,1 bis 0,5%.

Der Rahm (Schmand, Sahne) enthält je nach seiner Bereitung sehr schwankende Mengen Fett; mit 8 bis 14% bezeichnet man ihn als Kaffeerahm, mit 18% oder mehr Schlagrahm. Nach dem Schwartz'schen Verfahren erhält man ihn mit 13 bis 18%, nach dem holsteinischen mit 18 bis 25% Fett. Wesentlich fettreicher ist der Centrifugenrahm. König giebt folgende Daten:

	Im natürlichen Rahm					In der Trockensubstanz		
	Wasser	Stickstoffsubstanz	Fett	Milchzucker	Asche	Stickstoffsubstanz	Fett	Stickstoff
Minimum	22,83	0,63	15,19	0,59	0,11	2,02	48,72	0,32
Maximum	83,23	7,88	29,93	5,52	2,50	25,28	96,00	4,05
Durchschnitt . . .	68,82	3,76	22,66	4,23	0,53	12,06	72,68	1,93

Butter.

Als Butter wird ausschliesslich das aus Kuhmilch erhaltene Speisefett bezeichnet. Buttersurrogate sind Margarine (Margarinebutter), Kokosbutter, Kunstbutter etc., dieselben dürfen nicht in Mischung mit Butter in den Handel gebracht werden (s. gesetzl. Bestimmungen w. u.).

Die Butter wird durch anhaltende mechanische Bearbeitung des Rahms bereitet: der hiebei vor sich gehende Prozess ist bereits oben erwähnt: die flüssigen, im Zustand der Unterkühlung befindlichen Milchkügelchen werden in Folge der lebhaften Bewegung (Stossen, Schlagen etc.) zum Erstarren gebracht und vereinen sich zu immer grösser werdenden Klumpen.

Je fettreicher das Butterungsmaterial ist, und je weniger der Zustand von Fett und Flüssigkeit demjenigen in der frisch gemolkenen Milch gleicht, um so besser geht die Butterung unter sonst gleichen Verhältnissen von statten: daher verbuttert sich Rahm besser als Milch und gesäuerter Rahm leichter als süsser. Frische süsse Milch liefert keine befriedigende Ausbeute an Butter; gesäuerte Vollmilch hat nur für kleine Wirthschaften Bedeutung. Süsser und mehr noch saurer Rahm ist das Hauptausgangsmaterial für die Butterbereitung.

Die Säuerung des Rahms wird vielfach derartig vorgenommen, dass man Magermilch der Selbstsäuerung an einem warmen, wenig gelüfteten Ort überlässt und diese saure Milch dem Rahm zusetzt. Das Verfahren hat den grossen Nachtheil, dass sich hiebei leicht Fäulnissbakterien, Hefe- und Schimmelarten entwickeln, die zur Bildung von Buttersäure und anderen Produkten Anlass geben und der Butter einen ranzigen Geschmack verleihen.

Weigmann hat daher Reinkulturen von Milchsäurebakterien hergestellt, die von der milchwirthschaftlichen Versuchsstation (Kiel) an die Molkereien abgegeben werden und bereits mit gutem Erfolg Verwendung gefunden haben.

Als geeignete Butterungstemperatur gilt für

süssen Rahm	11 bis 12°
sauern Rahm	15 bis 16
gesäuerte Milch . . .	17 bis 18

Die Dauer der Butterung beträgt für Rahm ca. 20 bis 60 Minuten, für saure Milch ca. 60 Minuten.

Zur Ausführung des Butterns dienen die Butterfässer.

Man unterscheidet von diesen

I. Feststehende: 1. Stossbutterfässer, 2. Schlagbutterfässer.

II. Roll- und Wiegebutterfässer: 1. mit senkrechten Schlägern, 2. mit wagerechten Schlägern.

I. 1. Die Stossbutterfässer eignen sich meist nur für kleine Betriebe. Sie sind billig und leicht herzustellen, ausserdem bequem zu reinigen; doch ist der Verbrauch an Kraft und Zeit ein sehr grosser. Die Einrichtung ist folgende:

In einem sich nach oben verjüngenden Holzfass wird ein Stösser auf- und niederbewegt, der mit einer durchlöcherten Scheibe versehen

ist. Während der Zeit des Butterns umwickelt man gewöhnlich noch den Fassdeckel mit einem Tuch, damit nicht Butterungsmaterial herausspritzt.

2. Die Schlagbutterfässer (holsteinische oder dänische) bestehen aus konischen Holzfässern, in welchen das Butterungsmaterial durch ein Schlägerwerk erschüttert wird, das von der Antriebswelle gedreht wird; Schlagleisten, die an den Fasswandungen befestigt sind, erhöhen die Wirkung. Das Fass wird bis zur Hälfte gefüllt; das Schlägerwerk wird durch Maschinen- oder Handarbeit bewegt. Eine Kippvorrichtung gestattet ein leichtes Entleeren des Fasses; bequeme

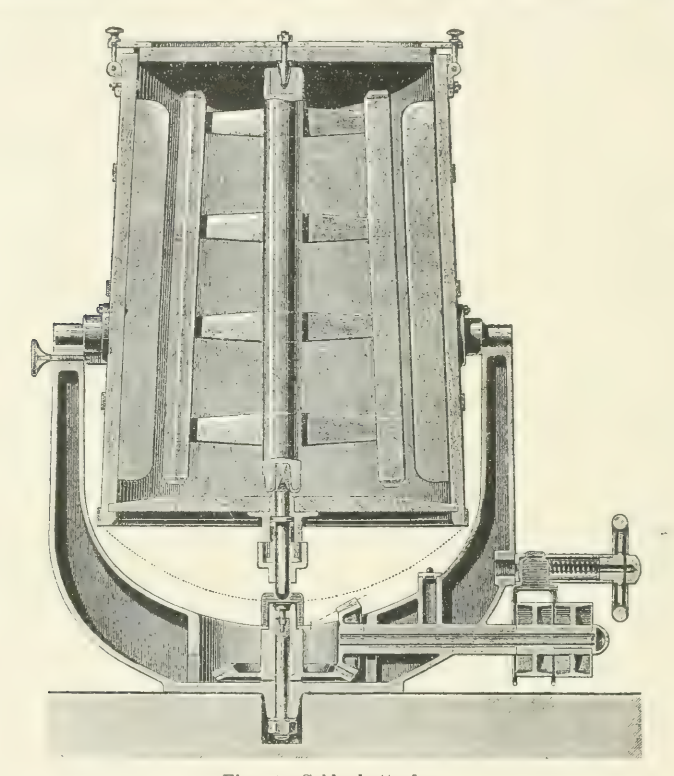


Fig. 72. Schlagbutterfass.

Reinigung ist ein besonderer Vortheil dieses Fasses. Die nähere Einrichtung einer bewährten Konstruktion von Lehfeldt und Lentsch (Schöningen) geht aus Fig. 72 hervor; ein grosser Vorzug ist, dass der Verschluss oben ein hermetischer ist.

II. Bei den Roll- und Wiegebutterfässern wird das Butterungsmaterial durch Drehen oder Schaukeln des Fasses selbst hervorgerufen; hiebei stösst die Milch oder der Rahm gegen die Fasswandungen, die zweckmässig mit Schlagleisten versehen sind.

Erwähnt sei das Viktoriabutterfass; dasselbe wird mit der Hand gedreht, durch Aufschlagen des Rahms auf Wand und Boden erfolgt die Butterung.

Ein Schaukelbutterfass von E. Ahlborn (Hildesheim) ver-

anschaulicht Fig. 73 in äusserer Ansicht; Fig. 74 ist ein Schnitt, der die Sturzbewegung der Sahne zeigt. Das Gefäss wird höchstens zur Hälfte gefüllt und soll in einer Minute ca. 40 Doppelschwingungen machen. Verbuttern lassen sich 13 bis 67 l; die Konstruktion wird sehr empfohlen.

Butterextraktor von Johanssohn und Butterseparator von de Laval sind zwei im Jahre 1889 erfundene Apparate, die eine Verbutterung des Rahmes gleich nach seiner Abscheidung durch die Centrifuge bezwecken.

Der Butterseparator des Bergedorfer Eisenwerks ist aus einer Verbesserung des wenig befriedigenden Butterextraktor hervorgegangen und ist folgendermassen eingerichtet:

Der durch die Centrifugalkraft abgeschiedene Rahm fliesst über einen Kühler, der aus einer Reihe hohler Teller besteht, in die Buttermaschine. Dieselbe besteht aus einem horizontalen Cylinder, in dem

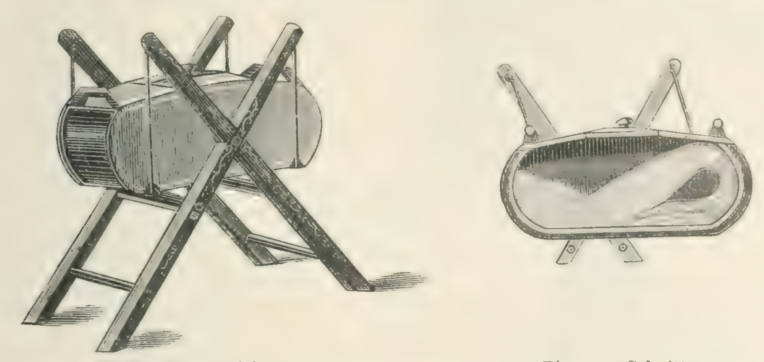


Fig. 73. Ansicht. Fig. 74. Schnitt.
Amerikanische Schaukelbuttermaschine.

sich ein Schlägerwerk rasch dreht. Der Rahm wird auf 10 bis 12° abgekühlt; das Kühlwasser cirkulirt noch um den Buttercylinder, so dass Butter und Buttermilch den Cylinder bei ca. 16° verlassen.

Der Apparat eignet sich natürlich nur für Verarbeitung heisser Sahne.

Die nach diesem Verfahren dargestellte Butter enthält mehr Buttermilch als andere Butter eingeschlossen, da die Bildung der einzelnen Butterklümpchen sehr rasch erfolgt ist, doch kommt die Zusammensetzung des Fabrikats derjenigen normaler Butter sehr nahe; der Geschmack ist eigenartig, die Haltbarkeit befriedigend. Trotzdem scheint sich der Apparat nicht einbürgern zu wollen, da er eine Butter liefert, die dem Geschmack des Publikums nicht entspricht.

Das Färben der Butter wird vorgenommen, um ihr ein einladendes Aeusseres zu geben. Namentlich die bei reichlicher Strohfütterung erhaltene, fast weisse Butter muss gefärbt werden, während die bei Weidegang erzielte schon stark gelb ist.

Gewöhnlich verwendet man eine im Grossen bereitete Lösung des Orleanfarbstoffs [1]) in Oel zum Färben und rechnet auf 100 kg Butter

[1]) Der Orleans- oder Anattofarbstoff wird aus dem Fleisch der Frucht des in den Tropen wachsenden Anattobaumes gewonnen.

ca. 5 g Farbe; dieselbe wird dem Rahm vor dem Buttern zugesetzt, damit sie sich möglichst gleichmässig vertheilt.

Beendet ist das Buttern, wenn sich kleine Klümpchen von der Grösse eines starken Stecknadelkopfes bis einer Erbse in der Buttermilch zeigen; weiteres Buttern schädigt die Qualität der Butter, ohne die Ausbeute zu vergrössern. Man siebt die Butter ab und knetet sie zusammen, wobei die Buttermilch grösstentheils abfliesst; bei Verwendung von saurem Rahm findet gewöhnlich beim Pressen und Kneten so lange ein Waschen mit Wasser statt, bis das ablaufende Wasser nicht mehr weiss gefärbt ist.

Da das Ausdrücken der Buttermilch mit den Händen, zumal im Sommer, oft eine schmierige, wenig haltbare Masse liefert und sehr wenig appetitlich ist, hat man Butterknetmaschinen konstruirt, von denen Fig. 75 eine Konstruktion von Lehfeldt und Lentsch in Schöningen zeigt.

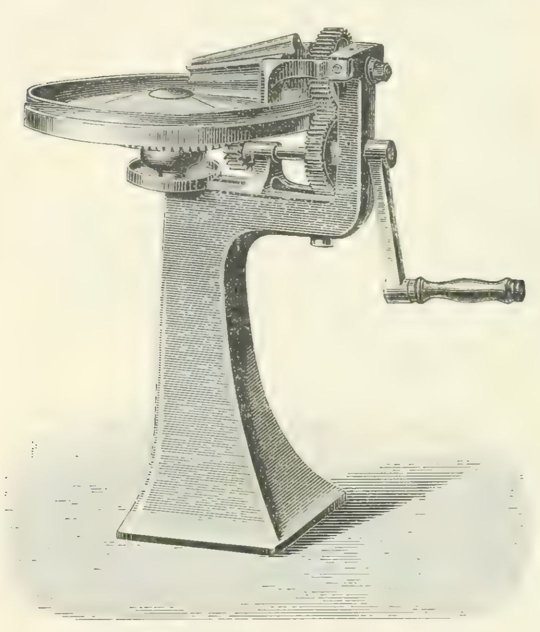


Fig. 75. Butterknetmaschine.

Sie besteht aus einem hölzernen Teller, auf dem die Butter flach ausgebreitet wird und dann durch einen gerillten Kneter bearbeitet wird; sowohl Tisch wie Kneter werden durch einen Antrieb gedreht.

Nach dem Auskneten der Buttermilch findet das Salzen statt[1]), um vor allen Dingen die Butter haltbarer zu machen, ferner noch mehr Buttermilch zu entfernen und ausserdem den Geschmack zu verbessern.

Das Salz soll möglichst rein und besonders von Magnesiumchlorid etc. frei sein. Es wird in mittlerer Körnung in Mengen von 2 bis 5% verwendet, je nachdem die Butter längere oder kürzere Zeit konservirt werden soll, auch der Geschmack der Konsumenten bestimmt den Salzzusatz.

Die gesalzene Butter bleibt zunächst einige Stunden liegen, dann wird sie nochmals geknetet, um möglichst viel Buttermilch zu entfernen. Die Temperatur der Arbeitsräume muss im Sommer durch Kühl-, im Winter durch Heizvorrichtung regulirt werden, damit die Butter weder zu weich noch zu hart werde.

Die Butter ist hierauf konsumreif.

---

[1]) Nur in Süddeutschland und Oesterreich verwendet man ungesalzene Butter; eine solche muss bald nach der Herstellung verzehrt werden.

Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 1 kg Butter aus 24 bis 30 l Milch.

Nach Fleischmann ist sie in Prozenten durch folgenden Quotienten gegeben:

$$\frac{A \cdot A_1 \cdot f}{100 \cdot F},$$

wenn

A der Ausrahmungsgrad ist,

A_1 der Ausbutterungsgrad, d. i. die Prozente Fett, die aus dem Fett des Butterungsmaterials in die Butter übergehen,

f der Fettgehalt der Milch in Prozenten,

F der Fettgehalt der Butter in Prozenten.

Für die Einzelfaktoren ergeben sich folgende Werthe:

$A = 83$ (Sattenverfahren); 90 (Centrifugenverfahren),

$A_1 = 97$ (Rahmbuttern); 89 (Milchbuttern),

$F = 83$.

Das Centrifugiren erhöht den übrigen Verfahren gegenüber die Ausbeute um 10 bis 20%.

Die Zusammensetzung der Butter ist nach dem letzten Kneten bei sorgfältiger Arbeit folgende (Kirchner):

	Gesalzene	Ungesalzene
Wasser	12.50	14,00
Fett	84,50	83,50
Protëin	0,50	0,80
Milchzucker . . .	0,60	1,50
Asche	0,10	0,20
Kochsalz	1,80	—

Nach König (l. c.) soll Butter

nicht über 15% Wasser,

nicht unter 80% Fett,

nicht über 2% fettfreie organische Substanzen (Caseïn, Milchzucker)

enthalten; ferner soll das Verhältniss von Wasser zu fettfreier organischer Substanz nicht erheblich von 10 : 1 abweichen.

Nach ca. 300 Analysen schwankt die Zusammensetzung von Marktkuhbutter folgendermassen (König):

	In natürlicher Butter						In der Trockensubstanz		
	Wasser %	Fett %	Caseïn %	Milchzucker %	Milchsäuren %	Salze %	Fett %	Caseïn %	Stickstoff %
Minimum . .	4,15	69.96	0,19	0,45		0.02	80,96	0,22	0,04
Maximum . .	35.12	86.15	4.78	1.16		15,08	98,70	5,53	0,88
Mittel	13.59	84,39	0.74	0.50	0,12	0.66[1]	97.64	0.86	0,14

[1]) Nur Butter mit weniger als 2% Salz sind bei der Mittelwerthsbestimmung berücksichtigt.

Die Butter ist in Folge ihres Wohlgeschmacks und ihrer leichten Verdaulichkeit das am liebsten genossene thierische Fett.

Beim Aufbewahren erleidet sie eine Veränderung und zwar um so leichter, je mehr sie Wasser, Caseïn und Milchzucker enthält. Sonnenlicht, reichlicher Luftzutritt und Wärme begünstigen die Zersetzung, das Ranzigwerden der Butter, das auf Sauerstoffaufnahme und Spaltung der Fette unter Bildung von Kohlensäure und flüchtiger Fettsäure beruht. Namentlich die gebildete Buttersäure ist es, die den schlechten, ranzigen Geschmack der Butter hervorruft.

Butterfehler machen sich meist durch den Geschmack bemerkbar. Scharf und bitter schmeckt eine Butter, wenn verdorbenes Futter verwendet wurde; beim Verfüttern von Schlempe, Abfällen der Stärke- und Zuckerfabriken kann man kein hochfeines Fabrikat erzielen.

Ebenfalls ein bitterer Geschmack oder ein talgiger, thraniger etc. wird durch Mikroorganismen hervorgerufen. Auf dieselbe Einwirkung ist der Staff zurückzuführen, ein süsslich-ranziger Geschmack der Butter, der von freien Fettsäuren herrührt.

Die Buttermilch enthält im Mittel

Wasser	91,24 %	Milchzucker . } Milchsäure . }	4,00 %
Stickstoffsubstanz .	3,50		
Fett	0,56	Salze . . .	0,70

Der Fettgehalt ist sehr schwankend (0,02 bis 5,39 %), soll aber bei normalem Ausbuttern nicht über 0,7 % betragen.

Die Buttermilch wird viel als Futtermittel verwendet, ferner bei der Bereitung von Zieger in den Alpen (s. Käse) etc.

Untersuchung der Kuhbutter. 1. Wasser. Man trocknet ca. 6 g bei 100 bis 105° bis zur Gewichtskonsistenz.

2. Fette. In einer mit Sand und Gyps gefüllten Schale trocknet man 5 g Butter ein, pulverisirt das Ganze und extrahirt mit Aether.

3. Caseïn und Milchzucker. Etwa 10 g Butter werden nach dem Trocknen mit Aether von Fett befreit; dann wäscht man mit Alkohol nach, behandelt mit Wasser und bestimmt im Filtrat den Milchzucker gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung (s. Bd. III). Im Rückstand auf dem Filter wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt; der Gehalt an N multiplizirt mit 6,25 giebt die Menge des Caseïns an.

4. Salze. Die Butter wird mit Aether und Alkohol extrahirt; den Rückstand verascht man.

Zur Untersuchung der Butter auf Reinheit stellt man zunächst das Butterfett selbst dar, indem man eine grössere Menge Butter bei ca. 55° schmilzt, das klare Fett abgiesst, filtrirt und unter ständigem Rühren erkalten lässt, um eine gleichmässige Mischung zu erhalten.

Von diesem Fett bestimmt man:

a) Den Schmelz- und Erstarrungspunkt, wie in Bd. III beschrieben. Der Schmelzpunkt liegt bei 30,5 bis 31°.

b) Das spezifische Gewicht, wie in Bd. III beschrieben. Bei 100° hat reines Kuhbutterfett das spezifische Gewicht 0,865 bis 0,868.

c) Das optische Verhalten des Butterfettes — im Oleorefraktometer von Jean beobachtet — soll werthvolle Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Butter liefern (vergl. Jean, Chimie analytique des matières grosses. Paris [Rousset & Co.] 1892).

d) Die unlöslichen Fettsäuren bestimmt man nach Hehner oder Wollny, indem man ca. 4 g des Fettes in alkoholischer Lösung verseift, die

Seife mit Schwefelsäure zerlegt und die Fettsäure nach dem Waschen und Trocknen wägt. Ihr Gewicht ist 86 bis 90%.

e) Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren nach Reichert-Meissl-Wollny wird folgendermassen ermittelt. Man verseift einige Gramm Butter, verjagt den Alkohol, zersetzt mit Schwefelsäure und destillirt ab, worauf man mit Barytwasser titrirt.

Die Methode liefert die zuverlässigsten Resultate zum Nachweis anderer Fette im Butterfett, vorausgesetzt, dass die Zusätze mindestens ca. 10% betragen. Ueber die Fehlerquellen des Verfahrens und Berechnung der Zusätze vergl. König (Chemie d. menschlichen Nahrungsmittel. Berlin 1893. Bd. II).

f) g) Die Bestimmung der Verseifungszahl und Jodzahl ist in Bd. III beschrieben.

h) Zur Bestimmung der flüchtigen und löslichen Fettsäuren haben Hart und König ein neues Verfahren ausgearbeitet (s. König l. c.).

Die für reines Kuhbutterfett gewonnenen analytischen Daten sind nachstehend zusammengefasst:

Spezifisches Gewicht (15°)	0,936 bis 0,946
Schmelzpunkt	31 bis 31,5
Erstarrungspunkt	19 bis 20
Schmelzpunkt der Fettsäuren	38,0
Erstarrungspunkt der Fettsäuren	35,8
Gehalt an unlöslichen Fettsäuren (Hehner's Zahl)	87,5
Verseifungszahl (mg KOH für 1 g Fett) (Köttstorffer's Zahl)	220,5 bis 232
Hübl's Jodzahl	26,0 bis 35,1
Gehalt an flüchtiger Fettsäure (für 5 g) (Reichert-Meissl's Zahl).	20,5 bis 34,0

Ueber Margarinenachweis in der Butter vergl. Seyda & Woy (Chem. Z. 1894. 926).

Verfälscht wird die Butter mit viel Wasser, Buttermilch, Getreidemehl, weissem Käse, Talg, Schmalz, Cocosfett etc.

Die oben beschriebenen analytischen Verfahren lassen die Verfälschungen erkennen.

Unzulässig ist ein starker Zusatz von Salz oder anderen Konservirungsmitteln, um Fehler in der Bereitung zu verdecken.

Kunstbutter.

1. Margarine (auch Margarinbutter, Koch-, Fass-, Sparbutter, holländische, Wiener Butter, Butterine, Süssrahmbutterine genannt).

Auf Anregung Napoleon III. wurde zuerst von Mège-Mouriès 1870 eine billige Kunstbutter aus thierischem Fett bereitet. Das unreine Fett, insbesondere Rindstalg, wird zwischen gezahnten Walzen zerrissen und in Bottichen mit 30% Wasser, 0,2% zerschnittenen Schweins- resp. Schafsmagen und 0,1% Pottasche auf 45° erwärmt. Hiebei tritt völlige Trennung von Fett und stickstoffhaltiger Substanz ein; ersteres wird abfiltrirt und nach Zusatz von 2% Salz bei 10 bis 25° zum Erstarren gebracht. Das nach dem Abpressen erhaltene flüssige Oleïn — Oleomargarine — dient zur Margarinedarstellung, während das feste Stearin zur Kerzenfabrikation Verwendung findet.

Die Ausbeuten sind

50 bis 60%	Oleomargarin	vom Schmelzpunkt	20 bis 22° und
40 „ 50 „	Stearin	„ „	40 „ 50°.

Das Oleomargarin wird entweder direkt zum Konsum gebracht (Schiffsverproviantirung), oder man verbuttert es nach Zusatz von 87 % Kuhmilch und 83 % einer wässerigen Lösung von zerkleinerten Milchdrüsen [1]) im Butterfass, bis ein dicker Rahm entsteht; derselbe scheidet allmälig die Butter aus, die durch Eingiessen von kaltem Wasser zum Erstarren gebracht wird. Ein Zusatz von Butterfarbe, Buttersäureäther und Cumarin verleiht dem Kunstprodukt noch mehr den Charakter der natürlichen Butter, von welcher sie sich nur wenig im Geschmack unterscheidet; Farbe und Konsistenz ist nahezu die gleiche.

Die Zusammensetzung im Vergleich zur Kuhbutter zeigen nachstehende Zahlen nach Moltl:

	Wasser	Palmitin	Stearin	Oleïn	Butyrin. Caproin etc.	Caseïn	Salze
1. Reine Kuhbutter	11,83	16,83	35,39	22,93	7,61	0,18	5,22
2. Kunstbutter . .	12,01	18,31	38,50	24,95	0,26	0,74	5,22

Die Verdauung der Kunstbutter ist dem Endresultat nach fast die gleiche wie die der Kuhbutter, doch dürfte sie mehr Kraftaufwand erfordern als letztere (König l. c.).

Ueber die gesetzlichen Bestimmungen betreffs Verkehr mit Kunstbutter s. w. u.

In Deutschland produzirten 1886 schon ca. 50 Fabriken 300 000 Centner im Werthe von 18 Millionen Mark. In Amerika, Holland etc. ist die Fabrikation noch grösser.

Verwerflich ist die zumal in Amerika gebräuchliche Verarbeitung schlechten oder verdorbenen Fettes. König empfiehlt eine staatliche Kontrole für jede Kunstbutterfabrik.

2. Cocosbutter [2]) (Cocosnussbutter).

Die Anfang der achtziger Jahre Jeserich und Meinert patentirte Darstellung eines Speisefettes aus Cocosöl etc. durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf und Verseifen mit 0,25 % Magnesia ist schon in Bd. III beschrieben.

Das Verfahren hat keine weitere Verbreitung gefunden; dagegen wird seit den letzten Jahren nach einer geheim gehaltenen Arbeitsweise in Mannheim eine haltbare Cocosbutter fabrizirt. Dieselbe enthält ca. 99,9 % Fett und 0,1 % Wasser und Salze. Der Gehalt an freien Fettsäuren ist ein sehr geringer. Sie findet zum Kochen und Braten Verwendung.

Zur Unterscheidung von Kuhbutter dienen die oben analytischen Methoden; Monheim und Gilmer geben folgende Zusammenstellung:

	Cocosbutter	Schmalz	Kuhbutter	Margarin
Fett	99,9610	92,21	84,13	82,90
Mineralsubstanz	0,0063	1,35	1,98	1,03
Wasser	0,0327	6,44	12,98	15,50

[1]) Auf 100 kg Oleomargarin kommen 0,33 kg Milchdrüsen.

[2]) Von P. Müller & Söhne, Mannheim, fabrizirt.

	Cocosbutter	Schmalz	Kuhbutter	Margarine
Schmelzpunkt	26,6°	32—33°	31—31,5°	27°
Erstarrungspunkt	19°	26°	19—20°	16—20°
Verseifungszahl	258,6	195—196	225—230	199
Jodzahl	9,1	59—60	28—32	55,3
Gehalt an flüchtigen Fettsäuren (Reichert-Meisl)	7,4 $^1/_{10}$ ROH.	1,1 $^1/_{10}$ ROH.	27—31 $^1/_{10}$ ROH.	

Käse.

Die bereits den Alten bekannte Käsebereitung läuft im Wesentlichen darauf hinaus, den Käsestoff der Milch zum Gerinnen zu bringen, und das Gerinnsel von der übrigbleibenden Milchflüssigkeit — Molken — zu trennen.

Als Ausgangsmaterial dient Voll- oder Magermilch; das Gerinnen erfolgt durch Zusatz von a) Labflüssigkeiten (Labpulver), b) spontane Säuerung, c) Zusatz von Säure.

Die nach erstgenanntem Verfahren erhaltenen Käse haben die grösste Bedeutung.

Das mittelst Lab erhaltene Gerinnsel besteht aus Paracaseïn, einem Spaltungsprodukt des Caseïns; Säure scheidet Caseïn ab.

a) Labflüssigkeiten und Labpulver.

Das Lab ist ein chemisches Ferment, das den Eiweissstoffen nahesteht und im Grossen[1]) aus den Labmägen von Saugkälbern bereitet wird, in denen es sich in grosser Menge vorfindet. Man trocknet, zerschneidet und extrahirt dieselben unter Zusatz von Konservirungsmitteln wie Borsäure, Kochsalz, Alkohol etc.

Labpulver resp. Labkapseln stellt man durch Ausziehen der Magen mit salzsäurehaltigem Wasser, Zusetzen von Leim und Glycerin und Eindunsten bei 40° her.

Das feste Lab ist haltbarer als die Essenz. Die Stärke der Lablösung drückt man durch dasjenige Verhältniss von Labmilch aus, bei welchem Milch von mittlerer Acidität bei 35° in 40 Minuten zum Gerinnen gebracht wird[2]).

Der chemische Vorgang bei der Einwirkung des Labs ist noch nicht aufgeklärt. Jedenfalls spielt der Gehalt der Milch an löslichen Kalksalzen eine wichtige Rolle: eine Verringerung derselben durch Kochen oder Alkalizusatz setzt die Labeinwirkung herab. Nach Söldner findet eine Zerlegung des Milchcaseïns in das als Käse abgeschiedene Paracaseïn und in lösliches Molkencaseïn statt.

Unter sonst gleichen Umständen ist für die Labwirkung eine Temperatur von 35 bis 40° am günstigsten.

In der Käsereitechnik sind folgende Einzeloperationen zu unterscheiden:

[1]) Früher stellten sich die Käsereien ihren Bedarf an Lab selber her, während es 1874 zuerst von C. Hansen (Kopenhagen) fabrikmässig gewonnen wird.

[2]) Die meisten Labflüssigkeiten haben die Stärke 1 : 10000, d. h. 1 Thl. derselben lässt 10000 Thle. Milch unter obigen Bedingungen gerinnen.

1. Versetzen der erwärmten Milch mit Lab; Dicklegen der Milch.

2. Bearbeiten des Gerinnsels des Bruchs; Formen und Pressen, Färben und Salzen des Käses.

3. Reifen des Käses.

Das Dicklegen der Milch findet in grossen kupfernen Kesseln statt, die durch direktes Feuer, Dampf oder heisses Wasser geheizt werden; am zweckmässigsten sind letztere Heizarten.

Für harte Mager- und Fettkäse erwärmt man bis auf 36°, dagegen für weiche Käse nur wenig über 20°.

Die Menge des zugesetzten Labs ist bei Anwendung süsser Vollmilch für die Gewinnung von hartem Käse grösser als für weichen.

Nach dem gehörigen Durchmischen von Milch und Lab überlässt man die Masse bei möglichst konstanter Temperatur ca. 40 bis 50 Minuten sich selbst, bis sie völlig geronnen ist.

Ein Bearbeiten des Bruchs findet nur bei Bereitung von Hartkäse statt; es erfolgt nach zwei Methoden:

a) Der Bruch wird nur oberflächlich im Käsekessel zerkleinert und später, nach dem Abschöpfen der Molken, in einer besonderen Mühle zerkleinert (im Norden speziell Holstein üblich).

b) Der Bruch wird so lange er noch weich ist, vorsichtig, später kräftig mit einem Rührstock bearbeitet, bis er völlig gleichmässige Beschaffenheit zeigt; hiebei kann das Caseïn mehr Fett als im anderen Fall einschliessen (Schweizer Verfahren).

Der fertige Bruch wird in grössere oder kleinere Formen gebracht, je nachdem der Käse langsam oder schnell reifen soll. Als Formen verwendet man Blechcylinder mit Löchern an den Wandungen oder in den Alpenländern hölzerne Reifen.

Vom Weichkäse abgesehen, wird hierauf der Bruch gepresst, um die Molken zu entfernen. Der Druck ist nur allmälig zu steigern und muss für Magerkäse stärker als für Fettkäse sein (bis zu 24 kg auf 1 kg Käse). Nach 24 Stunden ist die Pressung im Allgemeinen beendet.

Gefärbt wird der meiste Käse mit Safran oder Orleans, damit er die gelbe Farbe des werthvollen Fettkäses, besonders bei Weidegang der Kühe, erhält.

Gesalzen wird hierauf der Käse, um die Haltbarkeit zu vergrössern, den Geschmack zu verbessern und den späteren Reifprozess zu regeln. Die Menge des Salzes beträgt 1 bis 5%.

Weicher Käse wird nur trocken gesalzt, d. h. die Käse werden auf der Oberfläche mehrmals mit Salz eingerieben.

Hartkäse werden in gleicher Weise behandelt oder auch in Salzlake gebeizt, wobei ein Substanzverlust eintritt.

Ausserdem wird auch im Teig gesalzen, d. h. der Bruch vor dem Formen mit Salz gemischt. Letzteres Verfahren findet meist nur für geringwerthigen Magerkäse Anwendung.

Der unter normalen Verhältnissen in der Käsemasse eintretende Prozess der Lochbildung beruht nach Adametz (Z. f. ang. Ch. 1893) auf der Zersetzung eines Theiles des ursprünglich in jeder frischen Käsemasse vorhandenen Milchzuckers, im Verlaufe welcher es zur Bildung von vorwiegend aus Kohlensäure bestehenden Gasen kommt; er

wird dadurch ausgelöst, dass Mikroben, theils aus der Sprosspilzreihe (gewöhnliche und milchzuckervergährende Torula- und Hefearten), theils aus der Spaltpilzgruppe (Milchsäurefermente und minder virulenten Gährungserregern angehörende Bakterien) den Milchzucker entweder einer den Charakter einer gewöhnlichen Oxydation, oder aber einer alkoholischen oder Milchsäuregährung tragenden Zersetzung unterwerfen. In Folge dieser Spaltungs- und Zersetzungsvorgänge wird als Haupt- oder Nebenprodukt Kohlensäure gebildet, welche die kleineren oder grösseren Hohlräume (der sogen. Augen) in dem plastischen Teig der Käse hervorruft. Die an dem normalen, die Lochbildung der Käse bedingenden Gährungsprozesse sich betheiligenden Mikroben sind:

I. Sprosspilze

1. Gewöhnliche Torula- und Hefearten.
2. Milchzuckervergährende Torula- und Hefearten:
   a) Saccharomyces lactis Duclaux,
   b) Sacchar. l. Adametz,
   c) Sacchar. Tyrocola Beyerink,
   d) Sacchar. l. Weigmann,
   e) Sacchar. l. Kayser,
   f) die milchzuckervergährende Hefe der Olmützer-Quargel, Adametz-Winkler etc.

II. Spaltpilze

1. Virulente Varietäten verschiedener Arten von Michsäurebakterien, z. B.:
   a) Bacterium acidi lactici, Var. I. Grotenfeld,
   b) „ „ „ „ II. „
   c) Bacillus acidi lactici, Grotenfeld u. A.
2. (Möglichenfalls unter gewissen Umständen auch die gewöhnlichen Milchsäurefermente:
   a) Bacillus acidi lactici Hueppe und dessen Varietäten,
   b) der Quist'sche Milchsäurebacillus,
   c) Micrococcus acidi lactici Marpm.,
   d) Bacter. limbatum acidi lactici Marpm.,
   e) Sphaerococcus acidi lactici Marpm. u. A.)
3. Bakterien, welche für gewisse Käsesorten und an gewissen Oertlichkeiten die Bedeutung echter Reifungspilze, nebenbei aber die Fähigkeit besitzen, gasförmige Nebenprodukte zu liefern, z. B.:
   a) Tyrothrix (Bacillus) urocephalum Duclaux,
   b) Tyrothrix (Bacillus) tenuis Duclaux.
4. Echte Gährungs-(Blähungs-)Erreger aus der Gruppe der Spaltpilze, falls sie nur vereinzelt in der Käsemasse vorkommen, oder aber ihre Virulenz aus irgend welchem Grunde eine geringere ist.

Die meisten Käsearten werden einem Reifungsprozess unterworfen; derselbe ist als eine durch Einwirkung von Bakterien und Hefearten hervorgerufene Gährung zu betrachten.

Adametz[1]) hat von den im reifenden Emmenthaler und Haus-

---

[1]) Landw. Jahrbücher 1889. 227; vergl. a. Adametz, „Ueber die Ursachen und Erreger der abnormalen Reifungsvorgänge im Käse“. (Bremen 1893.) Ferner Duclaux: Le Lait. (Paris 1887.)

käse thätigen Mikroorganismen 19 Reinkulturen gezüchtet; hierunter befanden sich 5 Mikrococcus-, 4 Sarcina- und 7 Bacillusgattungen und ausserdem 3 Torulaarten (Sprosspilze). Die Zahl der Bakterien vermehrt sich bei erstgenanntem Käse bis auf 850 000 auf 1 g, bei letzterem sogar auf 5 600 000 auf 1 g.

Durch geringe Mengen Desinfektionsmittel (Creolin, Thymol) lässt sich der Reifungsprozess völlig unterdrücken.

Der Verlauf der Reifung ist bei den verschiedenen Käsen ungleichartig. Sauermilchkäse reift von aussen nach innen fäulnissartig; ähnlich verhält sich weicher Labkäse, während die Reifung bei hartem Labkäse wie bei einer Gährung durch die ganze Masse gleichmässig fortschreitet.

Die Vorgänge bei der Reifung sind folgende:

a) ein Gewichtsverlust findet statt, der bei Emmenthaler Käse z. B. nach 7 Monaten 10% beträgt und wesentlich auf Wasserverdunstung zurückzuführen ist.

b) Ein Theil des Caseïns (oder Paracaseïns) wird zersetzt, indem ca. 5 bis 20% in Amidoverbindungen bis zum Ammoniak übergehen; der Käse wird immer weniger sauer und kann sogar alkalisch werden; ein anderer Theil wird in lösliche Eiweissstoffe verwandelt, wobei sich Verbindungen von bestimmtem Geruch und Geschmack bilden.

c) Das vorhandene Fett erleidet in sehr geringer Menge eine Spaltung, dagegen wird aus dem Caseïn nicht, wie früher behauptet wurde, Fett gebildet.

d) Der Milchzucker zerfällt grösstentheils in Milchsäure.

e) Von Mineralstoffen wandert Kochsalz aus der Rinde in das Innere, dagegen gelangen lösliche Stoffe, speziell Phosphate, in die Rinde, wo sie in einer bisher unaufgeklärten Weise in unlösliche Form übergehen.

Die Reifungsräume sollen eine bestimmte Temperatur haben, die von der Art des Käses abhängt; so z. B. beim Roquefortkäse 4°, beim Magerkäse von Pfister-Huber 23°. Steigt die Temperatur zu hoch, so verläuft die Reifung resp. die Gährung zu heftig, und es tritt ein Aufblähen resp. Platzen des Käses ein. Dagegen zieht sich bei zu niederer Temperatur das Reifen in die Länge, der Käse wird weich und zergeht.

Sehr wichtig ist weiterhin, dass die relative Feuchtigkeit den richtigen Grad hat; denn ist sie zu gross, so verdunstet zu wenig Wasser, und der Käse wird oder bleibt zu weich; im anderen Fall wird er zu hart und erleidet Risse. Im Allgemeinen soll die relative Feuchtigkeit zwischen 80 und 95% liegen.

Aus Obigem erhellt, dass die Reifräume heiz- und ventilirbar sein müssen; der Käse lagert auf Gestellen.

Fehler des Käses (vergl. Adametz l. c).

a) Das Blähen des Käses ist oben erwähnt; begünstigt wird es durch einen Gehalt an Molken resp. zersetzbaren Milchzucker, Verwendung verdorbenen Labs etc.

b) Das Auslaufen der Käse wird ebenfalls durch einen zu hohen Gehalt an Molken hervorgerufen, ferner durch Verwendung von zu wenig Lab, durch Rissigwerden, wobei Luft ins Innere des Käses tritt etc. Insbesondere bei Weichkäse wird es beobachtet.

c) Rissiger Käse bildet sich besonders, wenn derselbe mit zu geringem Wassergehalt in die Formen gebracht ist.

d) Blauer oder rother Käse entsteht besonders durch Einwirkung von Mikroorganismen; zuweilen ist das Blau- oder Grünwerden auch auf eine Verunreinigung mit Kupfer- oder Eisenverbindungen zurückzuführen.

e) Erwähnt sei, dass auch unter Umständen ein Käsegift beim Reifen entsteht (Chem. C. 1886. 405).

Von thierischen Schmarotzern, die den Werth des Käses herabsetzen, sind zu erwähnen: die Maden der Käse- und gewöhnlichen Stubenfliege, ferner die Käsemilbe.

Käsearten.

Die verschiedenen Käsesorten zerfallen je nach Art der Fällung des Caseïns in Lab- und Sauermilchkäse, je nach Art der verwendeten Milch in Fettkäse (aus Vollmilch) und Magerkäse (aus entrahmter Milch); dazwischen stehen die aus Mischungen beider Milcharten bereiteten halbfetten Käse. Der Konsistenz nach unterscheidet man bei den Labkäsen weiche und harte Sorten.

I. Labkäse.

a) Die Weichkäse haben meist einen bedeutenden Fett- und Wassergehalt; ausser Vollmilch werden auch Mischungen derselben mit Rahm verwendet. Bei niedriger Temperatur und langer Gerinnungszeit findet das Dicklegen der Milch statt. Die Molken tropfen ohne eigentliches Pressen aus den Formen ab, in welche der Bruch gefüllt wurde. Nach dem Abtropfen salzt und trocknet man den Käse, wonach der kurze Reifungsprozess von aussen nach innen beginnt. Während des Reifens einiger Weichkäse bilden sich Schimmelpilzvegetationen (Roquefortkäse). Gleich nach erlangter Reife müssen die Weichkäse verzehrt werden. Einige Sorten werden sogar völlig frisch, vor dem Reifen, verbraucht, z. B. die Pariser Sahnenkäse, die kleinen Schweizer- oder Doppelrahmkäse und die frischen Bondons.

Feine Weichkäse werden hauptsächlich in Frankreich hergestellt; die am höchsten geschätzten sind der Camembert-, der Brie- und der Bondonkäse.

Der Camembert wird aus Kuhmilch bereitet und reift unter Bildung von Schimmelpilzen in einigen Wochen.

Der Käse von Brie wird am besten aus Vollmilch, aber auch aus halbentrahmter oder Magermilch hergestellt.

Von den Bondonkäsen sind zu erwähnen der Neufchâtel, Malakoff und Gournay. Die Käse von Neufchâtel werden aus Kuhmilch in zwei Arten bereitet, und zwar als: Fetter Neufchâtel (Bondon im engeren Sinn) und magerer Neufchâtel.

Die Käse von Neufchâtel werden hauptsächlich im Departement Seine inférieure fabrizirt.

Weniger geschätzt sind die Käse von Gérome, Mont d'Or, Pont l'Evêque etc.

Von den belgischen Käsen sind die bekanntesten der Remoudou (Romatur) und der Limburger. Ersterer wurde ursprünglich aus der zuletzt gemolkenen fettreichen Milch bereitet; man ge-

winnt ihn jetzt aber im bayerischen Algäu aus Vollmilch und entrahmter Milch.

Der echte Limburger wird aus ganzer oder halbfetter Milch in der Provinz Lüttich bei Herve bereitet und in Limburg verkauft. Nach Limburger Manier werden auch die Algäuer Backsteinkäse hergestellt, sowie die österreichischen Käse: Schwarzenberger, Mariahofer und Hagenberger Schlosskäse.

Die italienischen Weichkäse Gorgonzola und Stracchino werden fabrizirt aus Vollmilch in der Nähe von Mailand.

Der beliebte englische Stiltonkäse wird aus Vollmilch und etwas Rahm bereitet. Während der Reifezeit (1/2 bis 1 Jahr) wird mitunter in den Käse 1 bis 2 Flaschen Sherry, Portwein oder Madeira gegossen, um den Geschmack zu verfeinern. Der fertige Käse zeigt innen Schimmelbildung.

Brinsenkäse stellt man aus Schafmilch in den Karpathen her; ebenso den Liptauer und Siebenbürger.

Ferner bereitet man Weichkäse aus Ziegenmilch in Deutschland, Oesterreich-Ungarn, Frankreich und der Schweiz.

b) Die Hartkäse besitzen eine festere Beschaffenheit und grössere Haltbarkeit als die Weichkäse, da das Dicklegen der Milch mit grösserer Labmenge bei höherer Temperatur und in kürzerer Zeit erfolgt; ein Nachwärmen des Bruchs im Käsungsgefäss trägt ausserdem zur Festigkeit des Käses bei. Die Hartkäse reifen gleichmässig in der ganzen Masse während einer Zeitdauer von 4 bis 12 Monaten.

Die besten schweizer Hartkäse sind die Emmenthalerkäse, gewöhnlich Schweizerkäse genannt. Diese aus Kuhmilch gewonnenen Käse haben im normalen Zustand zahlreiche Hohlräume (Augen). Fehlerhafte Käse bezeichnet man als: Gläsler, mit wenigen normalen Augen und scharfen Rissen, Niessler, mit kleinen Hohlräumen, geblähte Käse, mit sehr grossen Hohlräumen, blinde Käse, fast ohne Augen. Die Emmenthalerkäse haben gewöhnlich eine Höhe von 10 bis 13 cm, einen Durchmesser von 70 bis 80 cm und ein Gewicht von 50 bis 65 kg. Früher wurden diese Käse nur im Emmenthale im Kanton Bern hergestellt, jetzt bereitet man nach dieser Manier noch in der Schweiz den Greyerzerkäse, den Spalenkäse, den Saanenkäse, den schweizer Magerkäse etc. Ferner wird noch im bayerischen Algäu Rundkäse nach Emmenthaler Manier gewonnen.

Als deutsche Hartkäse sind noch zu erwähnen der Tilsiter Käse, ostpreussische Käse, häufig aus Vollmilch und ohne Pressen hergestellt, ferner Radenerkäse aus süsser Magermilch und die Holsteinerkäse.

Geschätzt werden von den englischen Hartkäsen besonders der Cheddar-, der Gloucester-, der Leicesterkäse, sowie der berühmte, aus Vollmilch hergestellte Chester- oder Cheshirekäse.

Von den holländischen Käsen ist der Edamer- und der Goudakäse am meisten bekannt. Ersterer, von kugelförmiger Gestalt, wird im Norden Hollands, letzterer im Süden aus ganzer oder halbfetter Milch bereitet.

Der französische Cantalkäse wird meist aus Vollmilch in Cantal und Aveyron hergestellt. Am höchsten geschätzt und in

grösseren Mengen exportirt wird der Roquefortkäse; derselbe besteht aus Schafmilch und einem Zusatz von vertrocknetem, verschimmeltem Brod. Der Käse reift in natürlichen Felsenhöhlen bei einer Temperatur von 4 bis 8°. Der echte Roquefort wird in und bei Roquefort im Departement Aveyron bereitet.

Von den italienischen Hartkäsen ist der ungemein haltbare Parmesankäse sehr beliebt. Der Käse wird nach schweizer Art aus ganzer und entrahmter Milch in der Umgegend von Cremona, Lodi, Mailand, Pavia etc. fabrizirt und in Parma verkauft.

Ferner werden noch Hartkäse aus Ziegenmilch, Büffelmilch, sowie aus Gemischen von Ziegen-, Schaf- und Kuhmilch dargestellt.

II. Sauermilchkäse, Zieger-, Molkenkäse etc.

Dieselben werden aus Buttermilch, aus Magermilch, Molken etc. durch Zusatz von saurer Molke und Erhitzen gewonnen. Den abgeschiedenen Käsestoff — Quark — presst man frisch oder lässt ihn in leinenen Beuteln abtropfen; danach wird der Teig geknetet, gesalzen, geformt und getrocknet. Das Reifen findet in luftigen Räumen statt und dauert einige Wochen. Es wird bei einzelnen Sorten dadurch beschleunigt, dass man die Käse in Töpfe oder Kisten einlegt mit Schichten von ausgekochtem Hopfen, Biertrebern, feuchtem Stroh etc.

Von den deutschen Sauermilchkäsen sind zu nennen: Die Harzkäse, der Bauden- oder Koppenkäse, die alten Kuhkäse, die Mainzer Handkäschen, sowie die Kümmelkäschen, welche ganz frisch, ohne Reifungsprozess, genossen werden.

Von längerer Haltbarkeit ist der Glarner Schabzieger, ein trockener, grüner Reibkäse, den man in den Alpen in folgender Weise bereitet. Der Quark wird einige Wochen der Gährung überlassen und dann in Mischung mit Salz und getrockneten Blättern des Ziegerklees (Melilotus coeruleus) zwischen Walzen vermahlen; hierauf in Formen gepresst und im kühlen Speicher getrocknet. Der Käse ist in 2 bis 6 Monaten zum Versand fertig, aber erst in einem Jahr völlig reif.

Ungereift werden von den Sauermilchkäsen die Kümmelkäschen verzehrt (vergl. a. Fleischmann l. c. S. 205).

König (l. c.) theilt die verschiedenen Käsesorten in vier Gruppen ein: a) Rahmkäse; b) Fettkäse; c) Halbfettkäse; d) Magermilch, zu denen noch Molkenkäse (Zieger, Sauermilchquark) kommt. Er giebt folgende Zusammensetzung an:

	Käsesorten	Anzahl der Analysen	Wasser	Stickstoff-substanz	Fett	Milchzucker und Milchsäure	Asche	Kochsalz	In der Trockensubstanz		
									Stickstoff-substanz	Fett	Stickstoff
			%	%	%	%	%	%	%	%	%
	1. Rahmkäse (oder überfetter Käse).										
1.	Neufchâteler- u. Gervaiskäse	9	41,04	14,32	43,22	—	1,42	—	24,98	75,35	4,00
2.	Briekäse	11	49,79	18,97	26,87	0,83	4,54	—	37,91	51,55	6,07
3.	Englischer Rahmkäse	4	30,66	2,84	62,99	2,03	1,15	—	4,13	91,14	0,66
4.	Stiltonkäse	5	32,07	26,21	34,55	3,32	3,85	—	38,57	50,63	6,17
5.	Stracchinokäse	8	39,21	23,92	33,67	—	3,80	—	38,73	55,12	6,19
	2. Fettkäse.					Milchzucker					
1.	Backsteinkäse	2	40,52	23,79	32,78	—	2,91	—	40,16	54,84	6,42
2.	Cheddarkäse	28	33,89	27,56	33,00	1,90	3,65	1,01	41,58	49,69	6,67
3.	Chesterkäse	4	33,96	27,68	27,46	5,89	5,01	1,75	41,91	41,77	6,70
4.	Edamerkäse	8	36,53	25,89	28,85	3,59	5,14	2,57	40,08	45,45	6,53
5.	Emmenthalerkäse	18	34,34	29,49	29,75	1,46	4,92	2,18	45,03	45,35	7,20
6.	Gloucesterkäse	18	34,31	29,21	28,08	3,86	4,54	1,30	44,46	42,68	7,11
7.	Gorgonzolakäse	5	37,72	35,91	32,14	0,23	4,00	2,20	41,59	51,60	6,65
8.	Holländerkäse	4	36,60	28,21	27,83	2,50	4,86	2,43	44,49	43,89	7,12
9.	Romadourkäse	2	49,65	22,78	20,66	0,40	6,51	—	45,24	41,30	7,24
10.	Roquefortkäse	7	30,37	27,69	33,44	3,15	5,35	—	6,38	47,98	—
11.	Russischer Käse	5	32,74	24,85	32,26	4,37	5,78	2,67	37,07	48,19	5,93
12.	Schwedischer Käse	14	32,54	26,05	32,50	5,06	3,85	—	38,62	48,17	6,19
13.	Schalenkäse	1	28,14	28,24	33,69	2,55	7,38	4,46	39,30	46,88	6,29
14.	Vorarlbergerkäse	4	34,37	28,09	29,76	2,13	5,55	—	42,84	45,39	6,85
	Gesammt-Mittel	**143**	**38,00**	**25,35**	**30,25**	**1,43**	**4,97**	**2,37**	**40,86**	**48,78**	**6,54**
	3. Halbfettkäse.						Salze				
1.	Greyerzerkäse	6	36,49	30,83	28,01	0,72	3,95	1,23	48,51	44,23	7,77
2.	Nach holländischer Art bereitet	5	37,35	32,40	24,61	—	5,65	2,84	51,75	39,32	8,28
	4. Magerkäse.						Asche				
1.	Dänischer Exportkäse	9	45,99	30,01	13,41	5,10	3,63	1,86	55,55	24,56	8,88
2.	Ober-Engadiner	3	43,99	44,62	7,74	—	3,64	—	79,66	13,92	12,74
3.	Schwedischer Kümmelkäse	2	43,83	31,45	12,11	9,32	3,29	—	56,00	21,14	8,96
4.	Schwedischer Nögelostkäse	4	45,05	34,17	8,84	7,95	3,39	—	62,19	16,08	9,95
5.	Parmesankäse	11	31,80	41,19	19,52	1,18	9,31	—	60,39	28,68	9,66
6.	Vorarlbergerkäse	5	49,89	33,68	6,84	5,14	4,46	—	67,21	13,71	10,76
	Gesammt-Mittel	**41**	**46,00**	**34,06**	**11,65**	**3,42**	**4,87**	—	**63,07**	**21,57**	**10,09**
	5. Zieger.					Milchzucker u. sonstige N-fr. Stoffe	Salze				
1.	Vorarlberger Zieger	—	63,68	26,93	4,35	2,35	2,59	—	74,37	12,01	11,90
2.	Glarner Zieger	—	74,02	37,06	6,60	—	10,10	—	69,95	12,46	11,16
	6. Molkenkäse.						Milchzucker	Salze			
1.	Aus Kuhmilch	—	22,86	7,16	13,83	48,82	1,23	5,65	9,83	17,94	1,57
2.	Aus Ziegenmilch	—	24,28	10,15	18,70	41,97	1,03	3,87	13,06	20,28	2,09

Molken heisst die bei der Käsebereitung nach Abscheidung des Caseïns erhaltene Flüssigkeit.

Fleischmann unterscheidet:

a) Käsemilch: die Flüssigkeit, die nach dem Dicklegen mit Lab erhalten wird;

b) Molken: die vom gelösten Albumin völlig befreite Käsemilch, wie sie bei der Gewinnung des Ziegers (Molkenkäse) durch Erhitzen der Käsemilch mit saurer Molke (Molkenessig)[1]) entsteht.

c) Quarkserum: die Molke der Sauermilchkäserei.

Eine vierte Art Molken ist die offizinelle: man erhält sie durch Kochen von 1 kg Milch mit 0.1 g Citronensäure und 0.6 g Labmagen und Filtriren.

Die Zusammensetzung zeigt nachstehende Tabelle:

	In der natürlichen Substanz					In der Trockensubstanz		
	Wasser %	Stickstoffsubstanz %	Fett %	Milchzucker %	Salze %	Stickstoffsubstanz %	Fett %	Stickstoff %
Käsemilch aus Kuhmilch .	93.98	0,86	0.32	4.79	0.65	13,01	4,82	2,08
Molken „ „ .	93,79	0,60	0,07	5,10	0.44	9.59	1.18	1.53
Quarkserum „ „ .	93.52	1,07	0,15	4,48	0,78	16,53	2,31	2,65
Käsemilch „ Ziegenmilch	93.81	0,62	0,11	4,88	0,58	9,94	1.73	1.59
„ „ Schafmilch .	91,96	2,13	0,25	5,07	0,59	26,49	3,11	4.24

Verwendung findet die Molke zur Ziegerbereitung, zur Ernährung, als Futtermittel, ferner zur Herstellung von Molkenessig und Molkenchampagner, indem man den Zucker der Molken vergähren lässt.

Für die Bereitung von Milchzucker werden die vom Zieger befreiten Molken eingedampft, bis der Milchzucker auskrystallisirt. Durch Filtriren über Knochenkohle und Umkrystallisiren wird er gereinigt.

Die Ausbeute beträgt ca. 4 kg reinen Milchzucker aus 210 kg Milch.

Beistehende Skizze (Fig. 76) einer Centralmolkerei, wie sie F. Ahlborn (Hildesheim) eingerichtet hat, giebt von der Lage der Einzelräume eine Vorstellung.

Es bedeutet:

A Comptoir. — *B* Kühlraum. Nr. *1* Kühlbassins. — *C* Milchannahme. Nr. *1* Vollmilchbassin. Nr. *2* Buttermilchbassin. Nr. *3* Pasteurisirapparat. Nr. *4* Magermilchkühler. Nr. *5* Magermilchbassin. Nr. *6* Hähne zum Ablassen der Molke. — *D* Centrifugenraum. Nr. *1* Temperirapparat. Nr. *2* Centrifugen. Nr. *2a* Centrifugenvorgelege. Nr. *3* Rahmkühler. Nr. *4* Butterfässer. Nr. *5* Wasserpumpe. — *E* Butter-

[1]) Molkenessig bildet sich aus Molken, indem der vorhandene Milchzucker nach Umwandlung in gährungsfähigen Zucker in Alkohol und dieser in Essigsäure übergeht.

bearbeitungsraum. Nr. *1* Rahmkühlbassins, Nr. *2* Butterknetmaschine, Nr. *3* Buttertisch. — *F* Butterlager. Nr. *1* Butterkühlkasten, Nr. *2* Buttertisch. — *G* Eiskeller. — *H* Käserei. Nr. *1* Käsewannen, Nr. *2* Käsetische, Nr. *3* Molkenleitung. Nr. *4* Molkenpumpe, Nr. *5* Spülwanne, Nr. *6* u. *7* Molkenbassins, Nr. *8* Kaltwasserbassin. — *I* Dampfmaschinen-

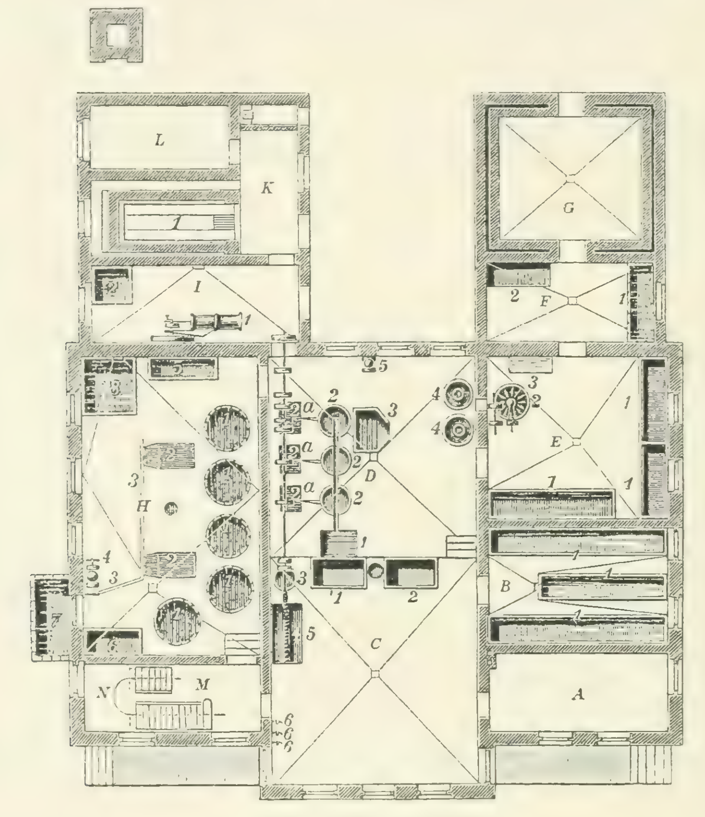


Fig. 76. Zentralmolkerei.

raum. — Nr. *1* Dampfmaschine, Nr. *2* Heisswasserbassin. — *K* Kesselraum. Nr. *1* Kessel. — *L* Kohlenraum. — *M* Treppe. — *N* Badestube.

Die Molkerei verarbeitet täglich mehr als 6000 l Milch.

Anhang zur Milch.

Kumys und Kefir sind alkohol- und kohlensäurehaltige Produkte, die aus Milch durch Vergährung mittelst eines hefeartigen Pilzes gewonnen werden.

Kumys.

Schon Herodot erwähnt den Kumys als Getränk der Skyten, und noch jetzt wird derselbe von sibirischen und russischen Volksstämmen mit besonderer Vorliebe genossen.

Früher wurde Kumys (Milchwein) hauptsächlich aus Stuten- oder Kameelmilch, seltener aus Kuh- oder Eselinnenmilch bereitet. Die Tataren fügen zu ungefähr 10 Thln. frisch gemolkener oder auch abgerahmter Stutenmilch etwas Rohrzucker oder Molken und 1 Thl. fertigen Kumys. Das Gemisch bleibt unter öfterem Umrühren 2 bis 3 Stunden stehen. Das Milchsäureferment des fertigen Kumys verwandelt den Milchzucker der frischen Milch theilweise in Milchsäure, welche den übrigen Milchzucker in gährungsfähigen Zucker überführt: dieser wird durch hefenartige Milchreste in Alkohol und Kohlensäure umgesetzt. Nach 2 bis 3 Stunden füllt man die Flüssigkeit in Flaschen und überlässt sie in kühlen Räumen der schwachen Nachgährung. Nach einigen Tagen beginnt der Kumys stark zu schäumen und schmeckt angenehm süss-säuerlich.

Der Gehalt des Kumys an Milchsäure, Alkohol und Pepton in leicht aufnehmbarer Form macht denselben zu einem werthvollen und begehrten Nahrungs- und Genussmittel bei Bleichsucht, Skrophulose, Magenleiden und Schwindsucht.

Um den gesteigerten Bedarf an Kumys zu decken, hat man versucht, die seltene Stutenmilch durch Kuhmilch zu ersetzen. Nach Levschin kann künstlicher Kumys in folgender Weise dargestellt werden:

Man löst 500 g Milchzucker in 3 l Wasser und mischt 1 l dieser Flüssigkeit mit 3 l abgerahmter, süsser Kuhmilch und mit $^1/_2$ bis 1 Flasche fertigen Kumys. Dieses Gemisch bleibt 6 bis 8 Stunden bei 20 bis 22,5° stehen, bis sich an der Oberfläche Kohlensäure entwickelt. Dann fügt man die übrigen 2 l Milchzuckerlösung hinzu und noch weitere 6 bis 9 l entrahmte Milch. Das Ganze wird in einen Brutapparat geschüttet und während 24 Stunden in Pausen von 15 bis 20 Minuten durchgearbeitet, wobei die Temperatur des Raumes 20 bis 22,5° betragen muss.

Die Gährung kann auch durch Bierhefe anstatt durch fertigen Kumys hervorgerufen werden.

Die Zusammensetzung des Kumys geht aus folgender Tabelle hervor:

Kumys aus:	Anzahl der Analysen	Wasser %	Alkohol %	Milchsäure %	Zucker %	Stickstoffsubstanz %	Fett %	Salze %	Kohlensäure %
Stutenmilch . . .	43	90,44	1,91	0,91	1,77	2,24	1,46	0,46	0,86
Kuhmilch	10	89,20	1,14	5,55	4,09	2,66	1,83	0,43	0,86
Abgerahmter Milch	9	89,55	1,38	0,82	3,95	2,89	0,88	0,53	0,77
Molken	1	91,07	1,38	1,26	4,34	1,01	0,15	0,79	—

Kefir.

Kefir (Kyfir, Kapir oder Kyppe) ist ein kumysähnliches Getränk aus Vollmilch oder entrahmter Kuhmilch, welches in Deutschland von Kern, Krannhal und Biel aus Kaukasien eingeführt wurde und jetzt mittelst des Kefirfermentes[1]) mühelos im Haushalt bereitet werden kann.

Das Kefirferment ist das getrocknete, theilweise peptonisirte Caseïngerinnsel des Kefirs; es bildet gelblich-weisse, erbsengrosse Körner von

[1]) Zu beziehen u. a. von Trommsdorff.

spröder Konsistenz, welche in Wasser und Milch gelatineartig aufquellen. E. Kern fand in dem Ferment einen Sprosspilz und einen Spaltpilz, welchen er Dispora caucasica nannte. Diese Dispora wirkt wie Milchsäurebazillen und scheint der Erreger der Kefirgährung zu sein.

Ch. Haccius, sowie J. Biel geben zur Bereitung des Kefirs folgende Anleitung:

Man legt die gelblichen, grünlichen, eigenthümlich riechenden Kefirpilzklümpchen in 30 bis 35° warmes Wasser, und zwar kommt auf 50 g Pilze 1 l. Nach ½ Stunde ersetzt man dasselbe durch frisches, 20° warmes Wasser, worin die Pilze 24 Stunden bleiben. Dann spült man die jetzt weisslichen Pilze ab und legt sie in ½ bis 1 l frische Milch von 20°. Die Milch wird vorher sterilisirt, wodurch die peptonisirende Eigenschaft des Kefirpilzes und die Bildung von Hemialbumose befördert werden soll.

Die Milch muss alle 24 Stunden erneuert und mit den Pilzen umgeschüttelt werden; auch sind die Pilze beim Wechseln der Milch in kaltem Wasser von anhaftenden Caseïntheilchen zu reinigen.

Nach 3 bis 7 Tagen steigen die Pilze nach oben, und die Gährung beginnt. Gewöhnlich sind die Kefirpilze nach 10 bis 12 Tagen zur Kefirbildung tauglich, wenn in der Milch nach 24 Stunden ein lockeres Gerinnsel auftritt.

Alsdann giebt man 1 Glas dieser frischen Pilze in ein grösseres Glasgefäss, fügt 3 bis 5 Gläser gekochte und abgekühlte Milch hinzu und bedeckt das Gefäss mit Mull. Dasselbe wird in einem hellen, luftigen Raum bei 16 bis 18° aufbewahrt und stündlich geschüttelt. Nach ungefähr 20 bis 24 Stunden ist die Milchhefe gut; sie erscheint rahmähnlich und hat einen angenehmen, süsssäuerlichen Geruch. Man trennt die Pilze von der Milch und wäscht sie sorgfältig, um sie von neuem zu gebrauchen. Mit der gährenden Hefenmilch füllt man Champagnerflaschen etwa zum dritten Theil oder zur Hälfte und fügt gekochte und wieder abgekühlte Milch hinzu. Die nicht ganz vollen Flaschen werden verkorkt, zugebunden, bei 14 bis 15° hingelegt und alle 2 Stunden tüchtig geschüttelt. Nach 24 Stunden hat man schwachen, nach 48 Stunden mittleren und später starken Kefir, den man 8 bis 10 Tage bei beliebiger Stärke erhalten kann. Will man die Gährung unterbrechen, so legt man die Flaschen auf Eis. Bildet sich beim Schütteln ein fester Schaum, so muss der Kefir verbraucht werden. Derselbe wird um so schneller reif, je mehr Hefenmilch man nimmt, und je höher die Temperatur ist.

Die Gährung muss so geleitet werden, dass nicht die Milchsäure-, sondern die Alkohol- und Kohlensäurebildung vorherrscht.

Die Pilze sind wöchentlich nach dem Abwaschen 2 Stunden lang in 1 %oige Sodalösung zu legen und zu reinigen. Kranke, halbdurchsichtige, blasige und schleimige Pilze müssen entfernt werden. Legt man dieselben 24 Stunden in eine Salicyllösung von 0,29 pro 1 l Wasser, so wird die schleimige Beschaffenheit aufgehoben und die reine Alkoholgährung wieder hergestellt.

Will man die Kefirbereitung unterbrechen, so reinigt man die Pilze, trocknet sie an der Sonne und bewahrt sie unter Luftabschluss; sie sind nach einem Jahr noch brauchbar.

Die Umwandelung der Milchbestandtheile vollzieht sich ebenso wie beim Kumys; erst tritt die Bildung von Milchsäure ein und dann die Alkoholgährung unter Kohlensäurebildung und Abnahme des Milchzuckers.

Die Zusammensetzung des Kefirs hängt vom Rohmaterial und dem Grad der Vergährung ab.

Man fand im Mittel von 28 Analysen von Kefir, der anscheinend aus theilweise entrahmter Milch dargestellt war:

Wasser %	Gesammtstickstoffsubstanz %	Caseïn %	Albumin %	Acidalbumin %	Hemialbumin %	Pepton %	Fett %	Milchzucker %	Milchsäure %	Alkohol %	Salze %
91,21	3,49	2,53	0,36	0,21	0,26	0,039	1,44	2,41	1,02	0,75	0,68

Das Fett verändert sich gar nicht oder nur unwesentlich bei der Darstellung von Kefir und Kumys. Die Stickstoffsubstanz besteht grösstentheils aus Caseïn.

Guter Kefir soll wie Lagerbier schäumen und höchstens 1 % Säuregehalt besitzen.

Kefir wirkt ebenso günstig auf die Verdauungsorgane wie Kumys und wird demselben seines angenehmeren Geschmackes und der leichteren Bereitung wegen vielfach vorgezogen.

Industrielle Gewinnung von Milchsäure.

Die üblichen Verfahren zur Darstellung von Milchsäure im Kleinen sind für grössere Produktion nicht brauchbar, da sie langwierig und in ihrem Verlaufe unsicher sind, indem neben der Milchsäure andere Produkte mehr oder weniger reichlich entstehen. Von diesem Nachtheile soll das folgende Verfahren von G. Jacquemin (Journ. Pharm. Chim. 5. 23. 229; vergl. a. 287, Chem. Z. R. 1891. 86) frei sein. Man unterwirft Malz der diastatischen Verzuckerung in analoger Weise wie in der Brauerei (Bd. III), nur dass man beim Maischen die Temperatur länger auf 50° hält, damit mehr Maltose und möglichst wenig Dextrin entsteht. Man erhöht dann die Temperatur allmälig auf 60°, 63° und 65° und schliesslich auf den Siedepunkt, um einen Zuwachs an stickstoffhaltiger Substanz zu eliminiren und vor allem die durch das Malz zugeführten Fermente zu tödten. Es entsteht eine zuckerhaltige Würze, welche albuminoide oder stickstoffhaltige Stoffe enthält, die als Nährmittel des Fermentes dienen. Die Würze, welche nicht unter 45° zu erkalten braucht, gelangt in den Gährbottich, wo sie, um sie neutral zu halten, mit einem Karbonat und dann mit reinem Milchsäureferment versetzt wird.

Das Ferment gewinnt G. Jacquemin nach Pasteur's Verfahren und züchtet es in Pasteur'schen Ballons (s. Bd. III), welche sterilisirte Gerstenwürze enthalten, der reines sterilisirtes Calciumkarbonat zugesetzt ist. Dann kommt das Ferment in grosse Flaschen. In jeder Phase seiner Vermehrung ist es mikroskopisch zu prüfen und darf nur durchaus rein der Würze zugesetzt werden.

Die Gährung erfolgt zweckmässig in Bottichen, welche durch einen Deckel hydraulisch verschlossen sind, dessen Rand in eine ringförmige Rinne taucht. Der Deckel trägt eine Heberröhre zur Ableitung der Kohlensäure; weiter mündet durch den Deckel eine fast bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reichende Röhre, durch welche Luft zutreten kann, um die abfliessende Kohlensäure zu ersetzen. Die Röhre mündet in eine Büchse mit sterilisirter Baumwolle, welche atmosphärischen Staub zurückhält, und ist mit einem Hahn versehen, der zu Beginn der Gährung verschlossen ist. Hat der Abfluss der schweren Kohlensäure begonnen, so öffnet man den Hahn, worauf die Luft zutreten kann, ohne dass der Abfluss der Kohlensäure durch den Heber aufhört. Ausserdem mündet in den Bottich bis in den unteren Theil eine unten mit Brause versehene Röhre, durch welche man täglich mindestens zweimal zuvor durch sterilisirte Baumwolle filtrirte Luft zuführt, die somit gleichmässig in der gährenden Masse vertheilt wird. Die für die Gährung günstigste Temperatur ist 40 bis 45°, welche durch Dampfschlangen erhalten wird, und bei welcher die Gährung in 5 bis 6 Tagen beendet ist.

Die vergohrene Flüssigkeit wird nach der Filtration verdampft, worauf geruchloses Calciumlactat auskrystallisirt. Die Abscheidung der Milchsäure aus diesem Salze erfolgt in bekannter Weise.

Ein anderes Verfahren giebt Larrieu (Franz. Pat. 206 506, 1890) an: Stärke und stärkemehlhaltige Substanzen werden in Gegenwart von Ammoniumnitrat der Gährung ausgesetzt. Man mischt 900 kg Stärke mit 100 kg Malz bei einer Temperatur von 50°; dann wird auf 75° erwärmt, bis die Stärke einen flüssigen Brei bildet. Hierauf wird derselbe in einen Gährbottich gebracht und ½ kg Ammoniumnitrat zugegeben. Die Gährung beginnt und dauert ca. 20 bis 30 Tage bei einer Temperatur von 50 bis 65°. Die Hälfte der Säure wird nunmehr mit Natriumkarbonat neutralisirt, dann filtrirt und bis zum spez. Gew. 1,210 eingedampft. Um die Milchsäure zu erhalten, sättigt man die Flüssigkeit auf einmal mit 500 kg Calciumkarbonat; das Calciumsalz wird mit Schwefelsäure zersetzt und dann die Flüssigkeit von schwefelsaurem Kalk getrennt und konzentrirt.

Caseïnleim.

Die Bereitung von Caseïnleim oder Käsekitt geben Rauppach und Bergel (D. R. P. 66 202) an. Frisch bereiteter, durch Lab oder stark verdünnte Säuren aus Milch niedergeschlagener Käse besitzt die Eigenschaft, mit gebranntem und gelöschtem Kalk eine ungemein harte, in Wasser unlösliche Verbindung einzugehen. Man macht von dieser Eigenschaft eines Gemisches aus Kalk und Käse auf verschiedene Weise Gebrauch, namentlich zur Verkittung von Gegenständen aus Holz, Metallen, Glas. Der sogen. Caseïnleim besitzt jedoch den Nachtheil, dass ein Vorrath von demselben nicht gehalten werden kann, weil die Mischung bald nach dem Anmachen erhärtet; dieselbe muss daher stets für den Gebrauch frisch zubereitet werden. Rauppach und Bergel stellen eine Auflösung von Caseïn in Salmiakgeist durch Erwärmung her. Mit dieser Flüssigkeit werden die zu leimenden Stellen bestrichen und getrocknet, hierauf mit Kalkmilch überstrichen und sodann an einander gepresst. Die Vereinigung der den Kitt bildenden beiden Bestandtheile vollzieht sich sofort, und die Flächen werden dadurch fest mit einander verbunden.

Wirthschaftliches. Die wichtigsten Daten betreffs des Handels in Molkereiprodukten sind nachstehend angegeben:

Butter.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Tonnen	Millionen Mark	Tonnen	Millionen Mark
1884	3 792	5,0	13 592	19,0
1885	4 284	5,2	14 074	21,1
1886	5 119	6,3	12 309	18,4
1887	4 552	5,6	14 668	22,0
1888	5 482	6,8	13 651	20,5
1889	9 445	14,8	6 693	12,1
1890	8 903	12,6	7 036	12,7
1891	7 950	10,9	7 649	14,5
1892	7 069	10,0	7 514	15,0
1893	7 847	12,8	8 494	17,0
1894	7 586	10,9	7 820	14,4
1895	6 890	9,8	6 657	11,9
1896	7 857	11,5	7 101	14,2

Käse.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Tonnen	Millionen Mark	Tonnen	Millionen Mark
1884	4 394	7,0	4 486	5,4
1885	4 600	7,4	4 000	4,8
1886	5 216	7,5	3 409	4,1
1887	5 436	7,8	3 231	3,9
1888	5 528	7,5	3 390	3,9
1889	8 558	11,6	1 396	1,6
1890	8 835	12,6	1 481	1,7
1891	8 392	11,6	1 883	2,0
1892	8 271	11,5	—	—
1893	8 487	12,2	1 735	1,9
1894	8 817	11,9	2 096	2,2
1895	9 348	12,6	2 212	2,1
1896	10 196	13,0	1 840	1,7

Die Buttereinfuhr erfolgte im Jahre 1896 aus

Oesterreich-Ungarn . . .	3329 Tonnen	= 4,7	Millionen Mark.
Russland	2112 „	= 3,1	„ „
Niederlande	1042 „	= 1,6	„ „
Verein. Staaten v. Amerika	909 „	= 1,3	„ „

Die Butterausfuhr im Jahre 1896 erfolgte nach

Grossbritannien	5570 Tonnen	= 11,3	Millionen Mark.
Dänemark	1052 „	= 2,1	„ „

Die Käseeinfuhr im Jahre 1896 erfolgte aus

Niederlande	5014 Tonnen	= 5,5	Millionen Mark.
Schweiz	4163 „	= 5,8	„ „
Frankreich	593 „	= 1,1	„ „

Das deutsche Reichsgesetz vom 12. Juli 1887 verordnet über den Verkehr mit Butterersatzmitteln u. a. folgendes:

§ 1. Die Geschäftsräume und sonstigen Verkaufsstellen, in welchen Margarine gewerbsmässig verkauft oder feilgehalten wird, müssen an in die Augen fallender Stelle die deutliche, nicht verwischbare Inschrift „Verkauf von Margarine" tragen.

Margarine im Sinne dieses Gesetzes sind diejenigen, der Milchbutter ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milch entstammt.

§ 2. Die Vermischung von Butter mit Margarine oder anderen Speisefetten zum Zweck des Handels mit diesen Mischungen, sowie das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten derselben ist verboten.

Unter diese Bestimmung fällt nicht der Zusatz von Butterfett, welcher aus der Verwendung von Milch oder Rahm bei der Herstellung von Margarine herrührt, sofern nicht mehr als 100 Gewichtstheile Milch oder 10 Gewichtstheile Rahm auf 100 Gewichtstheile der nicht der Milch entstammenden Fette in Anwendung kommen.

§ 7. Die Gefässe und äusseren Umhüllungen, in welchen Margarine gewerbsmässig verkauft oder feilgehalten wird, müssen an in die Augen fallenden Stellen eine deutliche nicht verwischbare Inschrift tragen, welche die Bezeichnung „Margarine" enthält.

Wird Margarine in ganzen Gebinden oder Kisten gewerbsmässig verkauft oder feilgehalten, so hat die Inschrift ausserdem den Namen oder die Firma des Fabrikanten zu enthalten.

Im gewerbsmässigen Einzelverkauf muss Margarine an den Käufer in einer Umhüllung abgegeben werden, welche eine die Bezeichnung „Margarine“ und den Namen oder die Firma des Verkäufers enthaltende Inschrift trägt. Wird Margarine in regelmässig geformten Stücken gewerbsmässig verkauft oder feilgeboten, so müssen dieselben von Würfelform sein, auch muss denselben die vorbezeichnete Inschrift eingedruckt sein, sofern sie nicht mit einer diese Inschrift tragenden Umhüllung versehen sind.

Obiges Gesetz ist am 1. Oktober 1897 ausser Kraft gesetzt. Das neue Gesetz vom 15. Juni 1897 schreibt vor, dass die Geschäftsräume und sonstigen Verkaufsstellen, einschliesslich der Marktstände, in denen Margarine (der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnliche Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milch entstammt), Margarinekäse (käseartige Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milch entstammt) oder Kunstspeisefett (dem Schweineschmalz ähnliche Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich aus Schweinefett besteht) gewerbsmässig verkauft oder feilgehalten wird, an in die Augen fallender Stelle die deutliche, nicht verwischbare Inschrift: „Verkauf von Margarine“, „Verkauf von Margarinekäse“, „Verkauf von Kunstspeisefett“ tragen müssen, dass ferner die Gefässe und äusseren Umhüllungen, in welchen diese Ersatzmittel gewerbsmässig verkauft oder feilgehalten werden, an in die Augen fallenden Stellen die deutliche, nicht verwischbare Inschrift: „Margarine“, „Margarinekäse“, „Kunstspeisefett“ tragen müssen, dass, wenn diese Ersatzmittel in ganzen Gebinden oder Kisten gewerbsmässig verkauft oder feilgehalten werden, ausserdem die Inschrift den Namen oder die Firma der Fabrikanten und die Fabrikmarke zu enthalten, im gewerbsmässigen Einzelverkauf auf die Umhüllung die oben erwähnte Inschrift mit dem Namen oder der Firma des Verkäufers angebracht sein muss, und dass die in regelmässig geformten Stücken gewerbsmässig verkaufte oder feilgehaltene Margarine oder Margarinekäse von Würfelform sein und ihnen die Inschrift „Margarine“ oder „Margarinekäse“ eingepresst sein muss. Auch verbietet das Gesetz Vermischung von Butter oder Butterschmalz mit Margarine oder anderen Speisefetten zum Zwecke des Handels mit diesen Mischungen, gebietet ferner Anwendung der diesem Gesetz entsprechenden Waarenbezeichnungen in öffentlichen Angeboten und in den im Handelsverkehr üblichen Schriftstücken. Vom 1. April 1898 ab ist überdies in Räumen, woselbst Butter oder Butterschmalz gewerbsmässig hergestellt, aufbewahrt, verpackt oder feilgehalten wird, die Herstellung, Aufbewahrung, Verpackung oder das Feilhalten von Margarine oder Kunstspeisefett verboten; analoges Verbot gilt betreffs der Margarinekäse gegenüber dem Käse. Erleichternde Bestimmungen bezüglich des Kleinhandels gelten für Orte unter 5000 Einwohnern. Verletzungen der Ge- und Verbote des Gesetzes sind je nach ihrer Bedeutung mit Geldstrafen bis zu 1500 M., mit Haftstrafen und mit Gefängnissstrafen bis zu 6 Monaten bedroht. Nach Bekanntmachung des Bundesrathes vom 4. Juli 1897 müssen den bei der Fabrikation zur Verwendung kommenden Fetten und Oelen behufs leichterer Erkennbarkeit von Margarine und Margarinekäse, welche zu Handelszwecken bestimmt sind, 10 bezw. 5 Gewichtstheile Sesamöl auf 100 Gewichtstheile Fette und Oele zugesetzt werden. Das Sesamöl muss folgende Reaktion zeigen. Wird ein Gemisch von 0,5 Raumtheilen Sesamöl mit 99,5 Raumtheilen Baumwollsamenöl oder Erdnussöl mit 100 Thln. rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und einigen Tropfen einer 2 %igen alkoholischen Lösung von farblosem Furfurol geschüttelt, so muss die unter der Oelschicht sich absetzende Salzsäure eine deutliche Rothfärbung annehmen. Diese Reaktion gestattet, das Sesamöl in der Margarine leicht zu erkennen und mithin auch Mischungen von Butter mit Margarine als solche nachzuweisen. Vergl. Fleischmann, Das Margarinegesetz vom 15. Juni 1997 (Breslau 1898).

Bender.

Fleisch[1].

Das Fleisch ist das wichtigste thierische Nahrungsmittel. Ein erwachsener Mensch bedarf nach Voit täglich ca. 230 g Fleisch mit Knochen resp. 191 g reines Fleisch, 21 g Fett und 18 g Knochen.

Das Muskelfleisch besteht aus neben einander liegenden Fasern, die hohl sind und mit Saft und runden Kernen gefüllt sind; ihre Wandungen bestehen aus stickstoffhaltiger Substanz, dem Myosin. Zusammengehalten werden die Fasern durch das Bindegewebe, in welchem zwischen den Fasern Fett abgelagert ist. Da die Hüllen der Muskelfaser fester werden, je älter das Thier wird, und je schlechter es ernährt wird, und da auch der Inhalt der Fasern (Extraktivstoffe) in demselben Maasse geringer wird, so ist das Fleisch junger, wohlgenährter Thiere zarter und wohlschmeckender als das von alten und schlecht genährten.

Die Zusammensetzung von Fleisch, das von Fett befreit ist, ist im Durchschnitt etwa folgende (König):

Wasser	76,0%
Stickstoffsubstanz . .	21,5
Fett	1,5
Salze	1,0

a) Von landwirthschaftlichen Nutzthieren liefern Kälber das verhältnissmässig wasserreichste und Schweine das wasserärmste Muskelfleisch.

b) Von stickstoffhaltigen Substanzen finden sich:

α) im Fleischsaft: Albumin (Caseïn?); die Fleischbasen Kreatin, Kreatinin, Sarkin, Xanthin; ferner Inosinsäure, Harnsäure, Harnstoff;

β) als unlösliche Verbindungen: die Muskelfaser mit Myosin und das Bindegewebe.

Der Gehalt an

Albumin	schwankt zwischen	0,6 bis	4,56%
Kreatin	„ „	0,07 bis	0,32
Sarkin	„ „	0,01 bis	0,03

Die anderen Saftbestandtheile sind in noch geringerer Menge vorhanden.

Muskelfasern enthält das von Fett befreite Fleisch 11 bis 18%; Bindegewebe im Durchschnitt 2%.

c) Fett ist auch nach dem Lösen des zwischen den Fasern eingelagerten Fettes im Muskelfleisch vorhanden und zwar in Mengen von ca. 0,5 bis 3,5%.

Ausser Fett finden sich im Fleisch noch Milchsäure und andere stickstofffreie Substanzen vor.

d) Die Mineralbestandtheile machen ca. 0,8 bis 1,8% aus.

Eine Uebersicht der Bestandtheile von reinem Muskelfleisch, das von Fett befreit ist, giebt folgende Tabelle:

---

[1]) Nach König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Bd. II. Berlin 1893.

Wasser		75,0 bis 77,0
Stickstoffhaltige Bestandtheile[1])	Muskelfaser	13,0 bis 18,0
	Bindegewebe	2,0 bis 5,0
	Albumin	0,6 bis 4,0
	Kreatin	0,07 bis 0,34
	Sarkin	0,01 bis 0,03
	Harnstoff[2])	0,01 bis 0,03
Fett		0,5 bis 3,5
Sonstige N-freie Bestandtheile	Milchsäure	0,05 bis 0,07
	Glycogen	(0,3 bis 0,5)
Salze		0,8 bis 1,8

In diesen:

Kali	0,40 bis 0,50
Natron	0,02 bis 0,08
Kalk	0,01 bis 0,07
Magnesia	0,02 bis 0,05
Eisenoxyd	0,003 bis 0,01
Phosphorsäure	0,40 bis 0,50
Schwefelsäure	0,003 bis 0,004
Chlor	0,01 bis 0,07

Das Verhalten des Fleisches gegen Wasser ist folgendes:

Kaltes Wasser löst die sogen. Extraktivstoffe: Albumin, Fleischbasen (Kreatin etc.), die stickstofffreien Säuren und fast sämmtliche Salze.

Kochendes Wasser koagulirt das Eiweiss und löst das Bindegewebe, indem es dasselbe in Leim verwandelt, Fett wird verflüssigt und geht in die Brühe über. Durch das Wasser gelöst werden ca. 4 bis 8% des Fleisches.

Fleischsorten.

Von den verschiedensten Fleischsorten sieht man im Allgemeinen das Rindfleisch als das nahrhafteste an.

Für die einzelnen Theile des Thieres ergeben sich in Prozenten des Lebendgewichtes nach E. Wolff folgende Zahlen:

Art des Thieres	Blut	Kopf	Zunge und Schlund	Herz	Lunge und Luftröhre	Leber	Milz	Därme	Fleisch ohne Knochen und Fett	Knochen	Fett im Fleisch	Fett an den Nieren, Netz und Darm
Mittelgenährter Ochse	4,2	2,8	0,6	0,4	0,7	0,9	0,2	2,0	36,0	7,4	2,9	4,3
Halbfetter „	4,3	2,7	0,6	0,5	0,7	0,8	0,2	1,5	38,0	7,3	7,9	5,4
Fetter „	3,9	2,6	0,5	0,5	0,6	0,8	0,2	1,4	35,0	7,1	14,7	8,0

Schweinefleisch hat nach dem Rindfleisch die grösste Bedeutung; wegen seines hohen Fettgehaltes ist es schwer verdaulich. Für die unteren Klassen bildet es das wichtigste animalische Nahrungsmittel.

Kalbfleisch gilt meist als schwer verdaulich; Schaf- (Hammel-) Fleisch als leicht verdaulich.

Frisches Fleisch von Fischen enthält im Mittel folgende Bestandtheile:

---

[1]) Kreatinin, Xanthin, Inosinsäure und Harnsäure sind in unbestimmbaren Mengen vorhanden.

[2]) Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure und Inosit sind in unbestimmbaren Mengen vorhanden.

Bezeichnung des Fisches	Wasser	Stickstoff-substanz	Fett	Stick-stofffreier Ex-traktiv-stoff	Asche
a) fettreiche:					
Lachs	64,29	21,60	12,72	—	1,39
Flussaal	57,42	12,83	28,37	0,53	0,85
Häring, frisch	74.64	14,55	9,03	—	1,78
Makrele	71,20	19,36	8,08	—	1,36
b) fettarme:					
Hecht	79,63	18,42	0,53	0,46	0,96
Gemeiner Schellfisch . . .	81,50	19,63	0,26	—	1,31
Kabliau (Dorsch)	82,20	16,23	0,33	—	1,36
Flussbarsch	79,48	18,53	0,70	—	1,29
Scholle	78,35	18,71	1,93	—	1,01
Karpfen	76,97	21,86	1,09	—	1,33
Flunder	84.0	14,03	0,69	—	1,28
Forelle (Saibling)	77,51	19,18	2,10	—	1,21

Konservirung des Fleisches.

An eine brauchbare Fleischkonserve sind, abgesehen davon, dass das Fleisch überhaupt konservirt wird, d. h. nicht fault, nach Plagge und Trapp ausserdem folgende Anforderungen unbedingt zu stellen: a) Das Fleisch muss den vollen oder annähernd vollen Nährwerth des frischen haben. b) Es soll sich in Aussehen, Geruch und Geschmack vom frischen (rohen) oder frisch zubereiteten Fleisch nicht wesentlich unterscheiden. c) Es muss die grösste Haltbarkeit auch bei den ungünstigsten äusseren Bedingungen haben. d) Mannigfaltigkeit der Zubereitung muss möglich sein. e) Die Verpackung muss von geringem Gewicht und leicht zu öffnen sein. f) Der Preis des konservirten Fleisches soll nicht erheblich höher sein, als der des frischen. 7. Selbst dauernder Genuss des konservirten Fleisches darf nicht nachtheilig auf die Gesundheit wirken.

Das Konserviren erfolgt durch Trocknen, Salzen, Räuchern, Kochen bei Luftabschluss, Abkühlen, Abschliessen der Luft, Zusatz von fäulnisswidrigen Stoffen.

1. Das Eintrocknen des Fleisches ist seit den ältesten Zeiten bekannt und findet für Fischfleisch Anwendung (Stockfische).

Am zweckmässigsten ist es, das Fleisch nicht nur an der Luft von einem Theil des Wassers zu befreien[1]), sondern ihm die Hauptmenge desselben zu entziehen. In dieser Weise wurde das Carne pura anfangs der achtziger Jahre hergestellt, das aber jetzt nicht mehr im Handel ist (vergl. hierüber König [l. c.] Bd. II, S. 150), es enthielt 11 % Wasser.

2. Das Einsalzen ist ebenfalls seit langem bekannt. Es bietet den Nachtheil, dass ein Theil der Fleischsubstanz (besonders Extraktiv-

[1]) Derartiges Fleisch bezeichnet man in Südamerika als Charque; es enthält ca. 30 bis 40 % Wasser.

stoffe) in die Pökelflüssigkeit übergeht und das Fleisch an Wohlgeschmack und Nährwerth verliert. Gesalzen wird mit Kochsalz unter Zusatz von wenig Salpeter.

3. Geräuchert wird das gesalzene Fleisch noch, um den Wassergehalt desselben zu verringern und es mit antiseptischen Stoffen (Holzessig, Kreosot etc.) zu imprägniren.

4. Die Büchsenkonserven bereitet man, indem man das Fleisch einige Zeit kocht, dann Blechgefässe damit fast völlig füllt, dieselben bis auf eine kleine Oeffnung verschliesst und sie dann, nach dem Erhitzen auf ca. 100°, zulöthet. Hiebei werden die vorhandenen Fäulnisskeime vernichtet und lösliches Albumin gerinnt.

5. Den Abschluss der Luft bewirkt man auch dadurch, dass man das Fleisch nach dem Kochen in Oel einlegt (Sardinen).

6. Der Kälte bedient man sich gewöhnlich in Schlachthäusern zum Konserviren, indem man die ausgeschlachteten Thiere in Kammern aufbewahrt, die durch Kühlröhren auf eine Temperatur von ca. 3° erhalten werden.

7. Von Konservirungsmitteln ist ausser Kochsalz noch Borsäure, schweflige Säure und deren Salze zu nennen, ferner die Salicylsäure. Für den Konsum im Grossen ist ein mit diesen Chemikalien versetztes Fleisch nicht geeignet.

Ueber die verschiedenen Arten der Konservirungsmethoden (Wasserentziehung, Kälte, Luftabschluss, Antiseptica) sprechen sich Plagge und Trapp (Apoth.-Ztg. 1893) wie folgt aus: Die Produkte der durch Wasserentziehung wirkenden Methoden sind für den europäischen Geschmack nicht wohlschmeckend genug und nicht unter allen Umständen haltbar. Die Kälteverfahren sind durch die Bedingung der Dauer der Abkühlung zur Zeit noch zu theuer und nicht überall anwendbar. Luftabschluss durch Ueberzug giebt unsichere Resultate. Büchsenfleisch hat den Nährwerth, aber zu den billigeren, für die breite Masse des Volkes in Betracht kommenden Qualitäten nicht den Geschmackswerth frischen Fleisches und ist durch seine Verpackung und durch sein rasches Verderben nach Oeffnung der Büchsen zu theuer. Ein Antisepticum ist bis jetzt noch nicht bekannt, welches das Fleisch, bei voller Beibehaltung des Nährwerthes und der äusseren Eigenschaften, ohne durch dauernden Genuss schädlich zu wirken, mit Sicherheit konservirt.

Wenn demnach bisher ein günstiges Resultat und ein erheblicher Fortschritt gegen frühere Zeiten im Wesentlichen nur für Büchsenkonserven, also für gekochtes Fleisch erzielt worden ist, so scheint der tiefere Grund dafür in dem Umstande zu liegen, dass das Eiweiss des frischen Fleisches, selbst wenn es durch antiseptische Mittel, durch Trocknen etc., vor Fäulniss geschützt wird, doch alsbald Veränderungen noch nicht näher bekannter, molekularer Art erleidet, welche seine Eigenschaften als Nahrungsmittel wesentlich beeinträchtigen und eine längere Konservirung aus diesem Grunde unmöglich machen. Ob mässige oder starke Kälte (Gefrierenlassen) im Stande ist, auch diese molekularen Veränderungen des frischen Fleisches, ganz abgesehen von der Fäulniss, auf die Dauer zu verhindern, bedarf noch weiterer Erfahrungen.

Fleischextrakt.

Fleischextrakt wurde zuerst in den fünfziger Jahren auf Liebig's Veranlassung in grösserem Maassstab bereitet, indem man zerhacktes mageres Fleisch mit ca. der neunfachen Menge kochte, Eiweiss und Fett entfernte und die Lösung zur Extraktdicke eindampfte. Die zur Darstellung des Extraktes in Fray Bentos begründeten Fabriken schlachten im Jahre 150000 bis 200000 Rinder. 30 bis 32 kg mageres Fleisch liefern ca. 1 kg fett- und albuminfreien Extrakt, also 1 Rind ca. 5 kg.

Ausser dem Liebig'schen Präparat werden jetzt auch solche nach Angaben von Kemmerich u. A. bereitet.

Die Zusammensetzung der Fleischextrakte ist folgende:

Zusammensetzung des Fleischextraktes.

	Anzahl der Analysen %	Wasser %	Salze %	Organische Substanz %	Stickstoff %	In Alkohol von 80% lösl. %	In d. Trockensubstanz: Stickstoff %	In d. Trockensubstanz: Organ. Substanz %
1. Liebig's Fleischextrakt aus Fray Bentos	14	22,49	17,43	60,08	7,36	59,91	9,49	77,51
2. Buschenthal's Fleischextrakt aus Montevideo	2	16,91	19,39	63,70	—	69,11	—	76,66
3. Kemmerich's Fleischextrakt aus St. Elena [1])	3	16,21	20,59	63,20	8,96	70,34	10,69	75,43
4. Von Dr. Papilsky und Brühl aus Serzica bei Posen	4	29,24	15,43	55,33	8,70	64,47	12,29	78,19
5. Schaffleischextrakt aus Australien	1	29,20	10,32	60,48	8,68	—	12,26	85,42
6. Pferdefleischextrakt [2])	1	18,00	23,10	58,90[3])	—	—	—	81,80
Mittel von 38 Analysen von festem Fleischextrakt		**21,64**	**17,89**	**60,47**	**8.27**	**61,83**	**10,55**	**77,14**
Mittel von 5 Analysen von flüssigem Fleischextrakt		**65,35**	**18,89**	**15,76**	**2,01**	**29,98**	**5,79**	**45,44**

Wenngleich der Fleischextrakt auch kein Nahrungsmittel ist, so stellt er doch ein werthvolles, sehr erfrischendes Genussmittel vor, das die Verdauungsthätigkeit in werthvollster Weise unterstützt.

Nach neueren Angaben von Kemmerich (Ztschr. f. physiolog. Chemie **1893**. 409) sind im Fleischextrakt etwa 30 % Eiweisskörper, 20 % Nährsalze, 18 % Wasser und 25 % Extraktivstoffe enthalten.

Fleischpepton etc.

Die Fleischpeptone und ähnliche Präparate verdanken ihre Darstellung dem Bemühen, die eigentlichen Nährstoffe des Fleisches (Eiweiss und unlösliche Muskelfaser) in löslicher konzentrirter Form zu gewinnen,

[1]) Analysen von Fresenius, Bischoff und Niederstadt (Chem. Cntr.-Bl. 1882, S. 734).

[2]) Analyse von Estcourt, Repertorium f. analyt. Chemie 1882, S. 12.

[3]) Mit 1,0 % Fett.

Zusammensetzung der Peptone.

	Wasser	Organische Stoffe	In den organischen Stoffen						Salze	In den Salzen			In Alkohol von 80 %	
			Gesammt-stickstoff	Unlösliche Eiweissstoffe N × 6,25	Propepton oder Hemi-albuminosen N × 6,25	Pepton N × 6,25	Sonstige N-Verbindungen	Fett = Aether-extrakt		Kali	Phosphorsäure	Chlor oder Chlornatrium	löslich	unlöslich
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1. E. Merck's Peptone:														
a) Syrupform	32,42	63,75	0,01	Spur	10,75	27,94	24,67	0,39	3,83	1,78	1,46	—	52,40	15,18
b) Pulverform	6,91	86,76	13,26	0,63	23,00	32,49	30,03	0,61	6,33	2,42	2,42	—	82,87	10,12
c) Caseïn-(Milch-)Pepton, Weyl-Merck	3,87	83,44	12,59	Spur	Spur[1])	68,44[1])	15,00		12,69	—	—	—	—	—
2. Cibil's:														
a) Papaya-Fleischpepton	26,77	58,27	9,51	0,27	5,27	39,45	13,20	0,35	14,97	4,10	3,23	Cl 4,55	—	—
b) flüssige Fleischlösung	62,33	18,36	3,16	0,09	2,64	14,45	1,27	—	19,31	2,28	1,72	8,91	—	—
c) feste Fleischlösung	23,75	49,22	8,45	0,43	3,52	34,76	10,94	—	26,98	7,93	6,11	5,34	—	—
3. Antweiler's Pepton, pulverförmig	6,92	89,78	12,85	3,22	14,54	60,15	1,20	0,54	13,31	0,68	0,50	9,63	—	—
4. H. Finzelberg's Nachf., Peptonpulver, trockenes	6,44	76,54	11,81	0,53	9,19	64,23	2,45	0,14	17,02	0,54	0,31	9,14	—	—
5. Kemmerich's Fleischpepton:														
a) festes	33,30	58,47	9,78	1,10	14,56	32,57	9,97	0,30	7,73	3,32	2,49	Cl 0,66	26,82	40,88
b) flüssiges, Fleischbouillon genannt	62,19	20,14	3,17	0,18	5,09	9,11	4,79	0,97	17,67	1,82	1,63	NaCl 12,66	—	—
c) Pulverform	10,30	79,92	13,94	0,93	34,43	36,31	7,67	0,63	9,73	3,87	3,22	—	—	—
6. Koch's Fleischpepton:														
a) festes	40,16	52,65	7,80	1,42	15,95	18,83	15,96	0,79	6,89	1,88	1,88	Cl 0,49	36,18	23,66
b) flüssiges, sog. Koch's Peptonbouillon	61,87	22,71	3,50	0,38	7,16	6,09	7,03	1,05	16,42	2,35	1,69	7,62	—	—

7. Leube-Rosenthal'sche Fleischsolution .	73,44	24,47	2,86	—	10,00	4,15	6,56	1,51	2,10	—	0,36	NaCl 0,60	—	—
8. Fluid meat, von Darby	25,71	60,79	8,06	—	—	30,60	—	—	13,50	—	0,53	9,51	30,18	44,11
9. Johnston's fluid beef	44,27	49,69	6,19	—	18,14	18,57	7,94	2,04	9,04	2,97	2,04	1,25	24,22	28,24
10. Murdock's Liquid food	83,61	15,83	2,39	—	12,91	0,24	2,68	—	0,56	0,17	0,10	Cl 0,05	—	—
11. Valentine's meat juice	59,07	29,41	2,50	—	1,81	4,87	22,73	—	11,52	5,11	3,76	0,05	—	—
12. Savory & Moore's fluid beef	27,01	60,89	8,77	—	5,42	2,74	52,73	—	12,10	4,20	1,49	2,67	—	—
13. Carnrick's beef peptonised [2]), trocken .	6,75	87,75	10,49	1,37	56,62	7,11	22,65		5,50	1,33	1,27	1,41	—	—
14. Benger's peptonised beef jelly, flüssig .	89,68	9,43	1,55	—	2,41	4,75	2,27		0,89	0,39	0,50	0,16	—	—
15. Maggi's:												NaCl	In Zucker überführbare Kohlehydrate	Sonstige lösliche Kohlehydrate
a) Peptonkrankennahrung	5,15	85,44	37,69	0,27	5,75	28,90	2,77	—	9,41	1,05	0,22	6,55	15,42	32,33
b) Krankenbouillonextrakt	43,93	44,70	19,75	0,42	3,81	10,98	4,54	0,69	11,37	1,24	0,76	8,96	18,82	5,44
c) Bouillonextrakt	60,23	17,65	10,37	—	2,31	0,83	7,23	0,82	22,12	1,26	0,49	20,24	—	6,42
16. Bruun's Maltopeptonpräparate:													Dex-trose	Sonstig. N-freie Stoffe
a) Maltofleischpepton	51,64	43,32	2,85	0,47	10,11	0,46	6,77	0,26	5,04	2,18	0,46	—	7,57	17,68
b) Maltopepton	44,51	50,41	2,68	0,56	8,89	2,29	5,01	Dextrin 17,20	5,08	1,53	0,71	—	5,39	11,07
17. Fleischpeptonpudercacao mit Koch's Pepton	6,92	21,12	3,38	—	5,64	4,25	11,23[3])	Fett 10,86	3,37	1,18	1,34	—	Zucker 47,50	7,08

[1]) Nach Abscheidung der Albumosen durch Ammoniumsulfat bestimmt. [2]) Hergestellt aus Fett, Weizenkleber und Milch. [3]) Mit 0,41 % Theobromin.

um ein leicht verdauliches Nahrungsmittel für Kranke zu erhalten und ausserdem die überseeischen Fleischvorräthe verwerthen zu können.

Die unlöslichen Eiweissstoffe werden nach den folgenden Methoden zur Lösung gebracht.

a) Die aus dem thierischen Organismus isolirten Fermente Pepsin (aus der Magenschleimhaut) und Pankreatin (aus der Pankreasdrüse), die wesentlich die Verdauung bewirken, werden mit dem Fleisch längere Zeit in Berührung gelassen.

b) Man lässt das eiweisslösende Ferment Papayotin, das sich in gewissen tropischen Pflanzen findet, auf das Fleisch einwirken.

c) Das Fleisch wird unter Zusatz von Salzsäure durch Einwirkung von gespanntem Wasserdampf gelöst (Koch's und Kemmerich's Pepton; Leube-Rosenthal verfährt ähnlich).

d) Fleisch wird mit Sauerteig in der Wärme vergohren (Maltopepton).

Nachstehend sind die Ergebnisse von Peptonanalysen (nach König [l. c.]) aufgeführt. Dargestellt sind die Peptone:

1. durch Pepsinverdauung;

2a, 3, 4 durch Papayinverdauung (3 und 4 sind vorher entleimt);

2b, 2c, 5, 6, 7, 12 durch überhitzten Wasserdampf (mit und ohne Salzsäure oder Soda);

16a und 16b durch Sauerteig.

Bei den anderen Präparaten ist die Herstellung nicht bekannt.

Bei den vorstehenden Analysen sind mit Ausnahme von Nr. 1 c, 16 a und b die Albumosen, bezw. das „Propepton" durch Ferriacetat und im Filtrat hievon das Pepton durch Phosphorwolframsäure gefällt worden. Hiedurch wird aber zu viel Pepton gefunden, weil das Ferriacetat nicht alle Albumosen ausscheidet. Als annäherndes quantitatives Fällungsmittel für Albumosen kann das Ammoniumsulfat angesehen werden; wendet man dieses an, so erhält man erheblich weniger Pepton und bedeutend mehr Albumosen; z. B. ergaben:

	Nr. 2. Cibil's Präparate.			Nr. 3.	Nr. 4.	Maggi's Präparate.		
	a	b	c			a	b	c
Albumosen . .	13,71	6,51	7,26	47,74	50,57	19,64	4,57	5,00
Pepton . . .	28,29	9,62	30,24	27,10	20,24	15,01	9,92	0,35

Für den Nährwerth der Peptone scheint es ohne Einfluss zu sein, ob die löslichen Eiweissabkömmlinge als Albumosen oder Peptone vorhanden sind.

Wirthschaftliches über die Fleischversorgung[1]).

Die Zunahme der Bevölkerung bedingt einen steigenden Bedarf an thierischen Nahrungsmitteln, während die Entwickelung der Industrie den landwirthschaftlichen Betrieb in den westeuropäischen Staaten immer mehr erschwert und verdrängt. In Folge dessen sind die meisten europäischen Länder auf die Einfuhr von Fleisch angewiesen.

In den meisten westeuropäischen Staaten verminderte sich bis 1800 der relative Viehstand — d. h. die Zahl der Fleischthiere im Verhältniss zur Einwohnerzahl — und zeigt jetzt einen gewissen Stillstand.

Die absolute Zahl der Fleischthiere hat hingegen in einigen einzelnen Ländern Europas, besonders in Deutschland und Frankreich, zugenommen.

Dieses günstige Resultat wurde hauptsächlich bei Rindvieh beobachtet. Die Anzahl der Schafe nahm in den meisten Ländern ab, und der Bestand an

---

[1]) Nach Naumann-Spallart, Weltwirthschaft.

Schweinen ist vielen Schwankungen unterworfen. Zu berücksichtigen bleibt immer noch, dass trotz gleichbleibender oder geringerer Zahl der Thiere ein wachsender Fleischkonsum stattfinden kann, da in der Neuzeit ein grösseres Lebendgewicht erzielt wird und die Thiere auch jünger geschlachtet werden; dies geschieht besonders bei den Schafen, die man jetzt meist nach 21 bis 22 Monaten schlachtet, während sie früher der Wollproduktion wegen 3 bis 4 Jahre gehalten wurden.

Eine Uebersicht des Viehstandes sowie des Viehhandels in den wichtigsten europäischen Staaten geben folgende nach den neuesten Zählungen und Berechnungen zusammengestellten Tabellen:

Viehstand in den europäischen Staaten.

	Datum der Zählung (Z.) oder Berechnung (B.).	Rinder	Schafe	Ziegen	Schweine
Russland mit Polen [1])	Z. 1888	27922657	48220119	1276137 [2])	10742074
Deutsches Reich . .	Z. 1892	17555700	13589600	3091300	12174300
Frankreich	B. Ende 1888	13377368	22630620	1545580	5846578
Oesterreich	Z. 1880	8584077	3841340	1006675	2721541
Ungarn [3])	Z. 1884	5591843	11183469	369553	5271692
Grossbritannien [4]) .	B. Juni 1889	6178821	25695145	—	2525317
Irland	B. 1889	4093944	3789629	—	1380548
Italien	Z. 1881	4783232	8596108	2016307	1163916
Schweden	B. 1887	2330706	1377685	90548	571114
Rumänien [5]) . . .	B. 1888	2259874 [6])	4807126	163083	770354
Niederlande . . .	B. 1888	1493900	778000	159700	485000
Spanien [7])	1880	1460253	13773804	2615281	1162676
Dänemark	Z. 1888	1459527	1225196	9331 [8])	770785
Belgien	Z. 1880	1382815	365400	248775	646375
Finnland	B. 1887	1249877	1042789	18700	184755
Schweiz	Z. 1886	1211713	341632	415916	394451
Norwegen	Z. 1875	1016617	1686306	322861	101020
Serbien [9])	B. 1882	826550	3620750	725700	1067940
Portugal [10])	Z. 1870	697929	3064210	973119	1051994
Griechenland . . .	B. 1884	373654	3464954	2510970	175051
Bulgarien [9])	B. 1887	370862	8730788	1629554	501925
Malta [9])	B. 1887	10673	14609	—	—

Der Viehhandel, besonders der Handel mit Schweinen hat seit 1877 in vielen europäischen Staaten erheblich abgenommen.

Das Deutsche Reich, Oesterreich-Ungarn, Italien, sowie Frankreich, Dänemark und die Schweiz wurden von Viehseuchen, Grenzsperren und erhöhten Schutzzöllen stark benachtheiligt; dagegen hat sich der Viehhandel in Grossbritannien, Belgien, in den Niederlanden, Serbien und Russland seit 1883 wieder gehoben. Doch bleibt Europa immerhin von der Einfuhr aus anderen Erdtheilen abhängig.

---

[1]) Vergl. Annuaire Statistique de la Russie 1890, S. 328. 339.

[2]) Nach der Aufnahme von 1883.

[3]) Mit Einschluss von Kroatien und Slavonien, welches im Jahre 1880 712805 Rinder, 588638 Schafe, 99424 Ziegen und 468053 Schweine zählte. Vergl. Zoriçiç, Statistische Skizze von Kroatien-Slavonien. Agram 1885.

[4]) Mit der Insel Man und den Kanalinseln.

[5]) Vergl. Bulletin du Ministère de l'Agriculture 1889, S. 265. 266.

[6]) Darunter 49309 Büffel.

[7]) Ohne Navarra und die baskischen Provinzen. Vergl. Reseña geografica y estadistica de España. Madrid 1888. S. 536.

[8]) Nach der Aufnahme des Jahres 1881.

[9]) Nach dem Rep. of the Statistician of the Dep. of Agriculture 1889, Nr. 59.

[10]) Für die Inseln stammen die Daten vom Jahre 1873.

Viehhandel der wichtigsten europäischen Staaten.

	1887			1888		
	Rinder	Schafe und Ziegen	Schweine	Rinder	Schafe und Ziegen	Schweine
	Einfuhr in den freien Verkehr:					
Grossbritannien .	295961	971404	21965	377088	956210	24509
Deutsches Reich .	143663	8549	490455	128177	7334	363648
Belgien	128955	173411	47940	150322	201572	15651
Schweiz	102784	70083	75789	79636	66703	54897
Frankreich . . .	99029	1264069	141996	74257	1516433	72038
Oesterr.-Ungarn .	63279	53778	233480	49624	44881	236868
Italien	44838	48410	18867	31983	16784	28529
Portugal	32995	?	8079	35058	?	1315
Spanien	29368	160642[1])	21125	25774	70323[1])	42598
Dänemark . . .	15146	25012	29529	19505	30254	59
Norwegen . . .	10438	3828	13416	8133	3380	6719
Russland [2]) . . .	10272	87106[3])	—	10472	105230	—
Bulgarien . . .	3111	16121	863	3145	15836	386
Schweden . . .	2001	892	13060	2563	814	4950
Serbien	647	1537	363	980	5449	286
Rumänien . . .	291	6408	25	291[4])	6408[4])	25[4])
Niederlande . . .	206	1558	2112	193	297	3
Finnland	33	?	248	21	?	134
Total	983017	2892808	1119312	997222	3047908	852615
	Ausfuhr aus dem freien Verkehr:					
Grossbritannien .	2446	7583	536	2371	9144	458
Deutsches Reich .	160788	1254012	301670	139029	1237191	392076
Belgien	42603	45231	86577	21192	15867	57866
Schweiz	59083	7070	7467	58530	4297	8350
Frankreich . . .	93016	54607	46377	92755	43110	114077
Oesterr.-Ungarn .	101322	192030	246900	94978	120074	178214
Italien	34404	102203	23302	24828	53669	10779
Portugal	6787	104234	13792	10842	117091	8121
Spanien	32565	9580	5983	45123	11941	1279
Dänemark . . .	104013	65757	271424	89404	59155	16926
Norwegen . . .	192	3443	—	547	9487	—
Russland [2]) . . .	48785	324936	63692	25420	236537	59948
Bulgarien . . .	28374	353091	5719	20684	337170	5568
Schweden . . .	29844	32402	37142	35669	40065	177
Serbien	43093	91290	216231	35561	67684	188925
Rumänien . . .	17371	75694	22276	17371[4])	75694[4])	22276[4])
Niederlande . . .	145350	282553	105712	141758	340267	69069
Finnland	12139	3371	22671	16182	3709	22913
Total	962175	3009087	1477471	872344	2782152	1157022

Der überseeische Handel mit lebendem Vieh sowie mit Fleisch hat auch in der letzten Zeit nach mancherlei Schwankungen einen grossartigen Aufschwung genommen; und zwar deckten Amerika und Australien den grössten Theil des Bedarfes.

[1]) Mit Einschluss der nicht besonders genannten Thiere.
[2]) Ueber alle Grenzen.
[3]) Kleinvieh, also mit Einschluss der Schweine.
[4]) Daten des Jahres 1887.

Werth des internationalen Vieh- und Fleischhandels im Jahre 1889 in 1000 M.

Staaten	Einfuhr zum Verbrauche			Ausfuhr aus dem eigenen Verkehr		
	Lebend Vieh [1])	Fleisch etc. [2])	Zusammen	Lebend Vieh [1])	Fleisch etc. [2])	Zusammen
Europäische Staaten						
Grossbritannien	211651	373000	584651	3278	7421	10699 [3])
Deutsches Reich	91584	17251	108835	21788	20754	42542
Frankreich	69335	33119	102454	38729	7684	46413
Oesterr.-Ungarn [4])	19569	385	19954	61051	6097	67148
Belgien	30750	15585	46335	4470	21742	26212
Dänemark	3328	3705	7033	28501	33507	62008
Schweiz	34207	2144	36351	11891	3105	14996
Niederlande	15	7410	7425	17858	9733	27591
Italien	9804	674	10478	11644	2624	14268
Schweden	893	5258	6151	9695	5799	15494
Serbien	79	2	81	12857	9	12866
Russland [5])	1462	12	1474	7705	4276	11981
Norwegen	1417	6935	8352	7010	326 [6])	1336
Rumänien	396	81	477	1525	4	1529
Summe I	474490	465561	940051	232002	123081	355083
Spanien	5195	6758	11953	15350	8153	23503
Portugal (1888)	4690	145	4835	5076	565	5641
Bulgarien (1888)	316	24	340	3751	132	3883
Finnland	66 [7])	595 [7])	661	1631	331	1962
Griechenland	502	98	600	30	—	30
Summe II	10769	7620	18389	25838	9181	35019
Summe I u. II	485259	473181	958440	257840	132262	390102
Aussereuropäische Staaten						
Verein. Staaten von Amerika (1889/90)	6354 [8])	1709	8063	136135	322379	458514
Austral. Kolon. [9])	52485	4740	57225	48521	24782	73303
Algier [10])	4943	1289	6232	45839	—	45839
Canada (1888/89) [9])	935	7136	8071	29390	2344	31734
Uruguay	1704	—	1704	1526	21684	23210
Argent. Republik	322	972	1294	13042	31328	44370
Ceylon [9]) [11])	639	115	754	21	—	21
Kap-Kolonie [9])	200	592	792	62	18	80
New-Foundland [9])	412	2944	3356	—	—	—
Summe III	67994	19497	87491	274536	402535	677071
Total	533253	492678	1045931	532376	534797	1067173

[1]) Rinder, Schafe, Ziegen und Schweine. [2]) Frisches und gesalzenes, geräuchertes und getrocknetes Fleisch (ohne Speck), Konserven und Extrakt, bei einzelnen Staaten ausnahmsweise auch Speck, Geflügel und Wildpret, soweit nur kumulative Nachweise veröffentlicht werden. [3]) Ausserdem noch Ausfuhr fremder und kolonialer Produktion und zwar Vieh um 41500, Fleisch um 14364700 Mk. [4]) Der Gulden ö. W. wurde zu 2 Mk. gerechnet. [5]) Den Rubel gerechnet zum Kurse

Der bedeutende Viehstand Amerikas vergrössert sich noch fortwährend im Westen der Union und in Argentinien.

In den ausgedehnten Grasländereien erfordert die Aufzucht der in voller Freiheit weidenden, vorzüglichen Viehsorten so geringe Kosten, dass den Viehzüchtern trotz der billigen Fleischpreise noch ein hoher Gewinn bleibt. Die ungeheuren Mengen von Vieh werden in grossartigen Etablissements geschlachtet und zum Versand fertig gemacht. Ein weit ausgebreitetes Eisenbahnnetz ermöglicht den Transport von lebendem Vieh und frischem Fleisch. Als Sammelplätze für die Versendung von Vieh und Fleisch dienen Chicago, Saint Louis, Kansas City, Omaha und Peoria. Durch Einrichtung von Kühlwagen und Kühlschiffen (Refrigatoren) wurde die Ausfuhr von lebendem Vieh und frischem Fleisch derartig erleichtert, dass von 1880/81 bis 1889/90 durchschnittlich im Jahre 108 Mill. Pfd. frischen Fleisches nach Europa, hauptsächlich nach England ausgeführt wurden.

Deutschland bezog von den im Jahre 1896 importirten 26696 Tonnen Fleisch nur 14237 Tonnen aus den Vereinigten Staaten, 4402 Tonnen aus den Niederlanden und 3327 Tonnen aus Dänemark.

An Fleischextrakt wurden im Jahre 1896 1023 Tonnen eingeführt und zwar am meisten — 585 Tonnen — aus Uruguay.

Die anderen mitteleuropäischen Staaten unterhalten ihren Vieh- und Fleischhandel fast grösstentheils mit ihren Nachbarstaaten und beziehen nur geringe Mengen von gesalzenem Fleisch und Fleischextrakt aus überseeischen Ländern.

Eine Anschauung vom Werth des europäischen — und ausländischen Vieh- und Fleischhandels gewährt vorstehende Tabelle auf S. 314 und 315.

Die Ein- und Ausfuhr in das deutsche Zollgebiet war in den letzten 10 Jahren folgende:

Jahr	Einfuhr				Ausfuhr	
	Fleischextrakt etc.		Fleisch von Vieh, ausgeschlachtet etc.		Fleisch von Vieh, ausgeschlachtet etc.	
	Tonnen	Millionen Mark	Tonnen	Millionen Mark	Tonnen	Millionen Mark
1887	492	6,1	7 364	6,2	9 215	12,0
1888	348	4,3	4 554	4,1	11 733	13,4
1889	493	6,2	11 549	11,1	14 953	20,1
1890	581	7,3	26 329	28,4	15 970	21,2
1891	632	7,6	19 546	18,3	11 382	13,6
1892	729	8,7	27 702	23,4	4 871	5,7
1893	555	6,7	16 601	14,6	3 703	4,5
1894	730	8,5	27 588	24,9	3 118	4,2
1895	767	8,2	33 197	27,2	3 134	3,9
1896	1 023	10,3	26 696	21,2	3 233	3,9

Der Fleischkonsum war in den siebziger Jahren in

Königsberg	München	Paris	London
92 g	177 g	186 g	274 g

täglich auf den Kopf.

von 2,126 M. [6]) Noch fremde Waare im Werthe von 1129388 M. [7]) Daten für 1888. [8]) Ohne Schweine. — [9]) Nach Mittheilungen von R. Giffen. [10]) Handel mit Frankreich und dem Auslande zusammen. [11]) Die Rupie zum Kurse von 1,5 M. gerechnet.

Bender.

Abwässer und Düngemittel.

A. Industrie-Abwässer.

Als rein hat jedes Flusswasser zu gelten, das keine anderen Bestandtheile als die den Flusslauf speisenden reinen Quell- und Grundwässer enthält und in dem nichts vorhanden ist, was seine Verwendung in der Industrie und im Haushalte ausschliesst oder es zum Tränken von Vieh und zur Bewässerung von Wiesen unbrauchbar macht. (Fleck, Ueber Flussverunreinigungen im 12. und 13. Jahresbericht der Königl. chemischen Centralstelle in Dresden 1884, und J. König, Die Verunreinigung der Gewässer. Berlin 1887.) Die Verunreinigung kann geschehen durch natürliche Zuflüsse, durch Abwässer industrieller Anlagen und durch die mit häuslichen und menschlichen Abgangsstoffen beladenen Wässer der Städte. Je nachdem die Abwässer Bestandtheile enthalten, die für die Landwirthschaft, die Gewerbe oder den Haushalt schädigende Wirkungen äussern würden, muss die Reinigung eine verschiedenartige sein.

Nachstehend werden die wichtigsten Abwässerarten nach Zusammensetzung, Schädlichkeit und Reinigung besprochen.

I. Abwässer mit vorwiegend unorganischen Stoffen.

1. Abwässer aus Steinkohlengruben und Salinen.

Zusammensetzung. Neben sehr viel Kochsalz finden sich in den Abwässern der Salinen Chlorcalcium und Chlormagnesium, in denen der Steinkohlengruben auch wohl Schwefelsäure, Ferri- und Ferrosulfat, Baryumsalze, Spuren von Nickelsulfat etc.

Grubenwasser zeigte nach J. König folgende Zusammensetzung:

1 l Grubenwasser von	enthält Gramm						
	Chlornatrium	Chlorkalium	Chlormagnesium	Chlorcalcium	Schwefelsaures Calcium	Kohlensaures Calcium	Schwefelsaures Magnesium
Piesberge bei Osnabrück . . .	13,592	—	—	—	0,749	0,883	0,648
Zeche Consolidation bei Schalke	44,129	1,182	3,017	4.750	0,012	3,250	—
Aus Langendreer	18,212	wenig	1,035	2,314	—	0,309	—
Zeche „Vereinigte Germania“ in Marten a)	1,698	wenig	—	-	0,294	0.219	0,240
b)	1,717	wenig			0,485	0,039	0,259
Zeche „Franziska“ Tiefbau . .	0,234	—	—	-	—	0,169	0,175

Wie sehr sich die Zusammensetzung der Wasserläufe durch die Aufnahme derartiger Abwässer ändert, zeigt folgende Tabelle (nach J. König):

1 l enthält:	1. Reines Bachwasser	2. Abflusswasser von		3. Bachwasser nach Aufnahme der beiden Abflusswässer unter 2.
		5000 bis 7000 Soolbädern	Mutterlauge von 8 Siedereien enthaltend	
	g	g	g	g
Abdampfrückstand . . .	0,329	46,226	541,400	1,686
Darin: Chlor	0,011	24,822	226,944	0,886
Chlor = Kochsalz	0,019	40,922	374,144	1,462
Ferner:				
Kalk	0,088	1,090	89,467	0,169
Magnesia.	Spur	0,259	0,976	0,025
Schwefelsäure . . .	0,005	0,671	0,263	0,036

Schädlichkeit. Stark kochsalzhaltiges Wasser bewirkt ein schnelleres Oxydiren von Eisen- und Kupferblech, bildet bei der Wäsche harte Seife und verringert in der Zuckerfabrikation die Ausbeute an Zucker.

Bis zu einer gewissen Menge befördert das Kochsalz die Verdauung. Wasser mit 2,633 g NaCl im Liter kann noch als Viehtränke benutzt werden. Die Angaben über die schädlichen Dosen für Süsswasserfische gehen aus einander. Die Schädlichkeit wächst mit der Temperatur des Wassers und der Kleinheit der Fische. Im grossen Durchschnitt kann man annehmen, dass ein Salzgehalt, der einer Mischung von 2 Thln. Süsswasser und 1 Thl. Meerwasser entspricht, auf Süsswasserbewohner tödtlich wirkt.

Kochsalzhaltiges Wasser löst von den Pflanzennährstoffen besonders Kali und Kalk und zwar um so mehr, je konzentrirter es ist. Bleibt es im Boden, so kann es dadurch indirekt düngend wirken, filtrirt es aber durch ihn, so macht es ihn unfruchtbar. Wird ein Boden nur zuweilen von kochsalzhaltigem Wasser (in mehr als $^1/_2$ % Lösung) überschwemmt, so treten zwischen den Thontheilchen kapillare Bewegungserscheinungen auf, die, nach dem Wiederausspülen des Salzes, ein Zusammenschlemmen (Dichtschlemmen) des Thons veranlassen.

Während das Kochsalz in ganz verdünnten Lösungen ($^1/_{100}$ %) auf keimende Pflanzen anscheinend günstig wirkt, verlangsamt es in stärkerer Konzentration den Keimprozess und erniedrigt den Prozentsatz der keimenden Körner. Da es auslaugend auf die Pflanzennährstoffe wirkt, sollte Rieselwasser nicht mehr als 0,5 g Kochsalz im Liter enthalten.

Die Reinigung von Kochsalz ist bei den Grubenwässern wegen der geringen Konzentration nicht möglich. Die Gefahren der Dichtschlemmung will A. Mayer durch Ausfrieren des kochsalzhaltigen Bodens, Anbau von bodenlockernden Gewächsen und Düngung mit Chilisalpeter vermeiden bezw. beseitigen. Eisenoxydschlamm, der sich bisweilen in den Abwässern findet, ist durch Klärvorrichtungen zu beseitigen.

Baryum, Nickel und Kobalt sind selbst in kleinen Mengen nach E. Haselhoff (Landw. Jahrb. 24. 959. 962) für die Vegetation schädlich.

2. Abwässer aus Chlorkalium- etc. Fabriken.

Zusammensetzung. Nach K. Kraut nimmt bei mittlerem Wasserstande und einer Verarbeitung von 40000 Centner Stassfurter Kalisalzen am Tage der Gehalt des Elbwassers um 11,13 mg Chlor, 6,44 mg Magnesia (= 0,901° Härte) und 1,04 mg Schwefelsäure pro Liter zu. Dies ist nicht bedenklich. Wohl aber können kleinere Wasserläufe durch diese Abgänge in schädlicher Weise verunreinigt werden.

Schädlichkeit. Wasser mit 5 g Calciumchlorid, nach anderen Autoren schon mit 2,4 g Calciumchlorid oder 1,5 g Magnesiumchlorid im Liter ist für Fische schädlich.

In gewerblicher Hinsicht wirken Calcium- und Magnesiumchlorid im Wasser wie Kochsalz, namentlich befördert Magnesiumchlorid das Rosten von Eisentheilen.

Diese Chloride lösen Pflanzennährstoffe, besonders Kalisalze, schliessen sie aber andererseits in den Silikaten auf.

Für die Pflanzen sind sie nicht spezifisch giftig, jedenfalls weniger als Kochsalz. Rieselwasser darf höchstens 1 g der Chloride enthalten. Die schädlichen Wirkungen kommen nach H. Beckurts (Chem. Ind. **21.** 79) übrigens in einigermassen weiter Entfernung von der Einflussstelle kaum noch zur Geltung, weil sie theilweise durch die im Flusswasser gelösten und suspendirten Substanzen unter Bildung unlöslicher Verbindungen Umsetzung erfahren. Das Wasser zeigte 10 km unterhalb der Einmündungsstelle fast dieselbe Zusammensetzung wie oberhalb.

Unschädlichmachung. Man konzentrirt die Abwässer und verarbeitet sie auf Chlor oder Salzsäure.

3. Abwässer der Chlorkalkfabriken.

Zusammensetzung. Die Manganchlorürlaugen enthalten nach F. Fischer 22% Manganchlorür, 5,50% Eisenchlorid, 1,06% Bariumchlorid, 0,09% freies Chlor, 6,80% Salzsäure, ausserdem Chlorverbindungen des Nickels, Kobalts, Calciums, Magnesiums, Aluminiums und nach anderen Angaben noch Arsen.

Schädlichkeit. Für Fische schädlich ist Wasser, das im Liter enthält: 0,3 g Manganchlorür, 0,014 bis 0,02 g Eisenchlorid, 0,1 g Salzsäure. Auf die Befruchtung der Fischeier wirkt 0,5 g freie Salz- oder Schwefelsäure im Liter nachtheilig. Auch die Abwässer von der Aufarbeitung des Braunsteins sind den Fischen schädlich.

Reinigung. A. W. Hofmann fällt mit einer Lösung von Sodarückständen und oxydirt mit Salpeter. Arrot und Sussex fällen mit Kreide, schmelzen mit Soda und leiten Kohlensäure in die Lösung oder dampfen ein und glühen.

Die Abwässer eignen sich auch zur Desinfektion, zum Konserviren des Holzes, zum Reinigen von Leuchtgas, zur Darstelluug von Farben, zur Verwendung in der Glasindustrie, zur Kupferextraktion etc.

4. Abwässer von Bleichereien.

Zusammensetzung. Das erschöpfte Bleichbad enthält besonders unterchlorige Säure, das Neutralisationsbad Natriumsulfat. Fleck fand im Liter: 28 mg Fett (15 mg freie Fettsäure), 363 mg Natriumsulfat, 96 mg Calciumsulfat, 49 mg Natriumchlorid.

Schädlichkeit. Nach C. Weigelt wirken 0,005 bezw. 0,0008 g Chlor im Liter auf Fische tödtlich. Pflanzen werden gebleicht und zerstört.

Reinigung. Man neutralisirt das erste Abwasser durch das zweite, setzt nöthigenfalls noch Kalkmilch zu und lässt es längere Zeit stehen. Das abgelassene Wasser kann durch Chlorcalcium schädlich wirken (s. vorher).

5. Abgänge von Gasfabriken.

Die Abgänge der Gasfabriken bestehen aus Gaskalk und Gaswasser.

a) Gaskalk. Zusammensetzung. E. Peters (Jahresb. üb. d. Fortschr. d. Agrikulturchem., 8. 254) fand in einem Gaskalk:

Wasser	3,36 %
Organische Stoffe (Theer, Cyan etc.)	1,32
Eisenoxyd und Thonerde	1,22
Calciumsulfat	16,24
Calciumsulfit	4,96
Calciumsulfid	3,23
Calciumkarbonat	20,20
Aetzkalk	48,71
Magnesia	0,52
Alkalien	0,24

Schädlichkeit. Das Calciumrhodanid und die niederen Schwefelverbindungen des Calciums sind Gifte für Pflanzen und Fische; für letztere ist auch schädlich der freie Aetzkalk und zwar schon 0,03 g $Ca(OH)_2$ im Liter.

Reinigung und Verwendung. G. Robertson Hislop (Engl. P. 2730, 1882) gewinnt Schwefel durch Erhitzen mit Theer oder Cokes und Löschen mit Wasser. Aus Sulfat reduzirtes Sulfid wird durch Kohlensäure zerlegt. Die Schwefelverbindungen machen den Gaskalk geeignet zum Enthaaren von Häuten und zur Desinfection. Auch zur Herstellung von Mörtel und Farben soll er benutzt werden können. Nach langer Kompostirung ist er vielleicht zum Düngen brauchbar.

b) Gaswasser. Zusammensetzung. Das Gaswasser enthält vor allem Ammoniumverbindungen, die durch Destillation mit Kalk etc. gewonnen werden. Auf 100 cbm Gas erhält man durchschnittlich 2,0 bis 2,5 kg Ammoniumsulfat. Im Destillationsrückstande bleiben die Stoffe, an die das Ammoniak gebunden war. J. König fand in 1 l:

Abdampfrückstand (trocken)	20,4230 g
Darin:	
Calciumrhodanid	2,3282
Calciumsulfid	2,5633
Calciumthiosulfat	1,0913
Calciumsulfat	0,5785
Durch Aether ausziehbare phenolartige Stoffe .	0,6080
Kalk	6,4481
Sonstige Stoffe, Hydratwasser, Phenol etc., zum Theil in Verbindung mit Kalk	6,8056

Schädlichkeit. Ausser den Verbindungen, die auch im Gaskalk enthalten sind, wirkt die Karbolsäure schädlich. Eine 1 %ige Lösung hebt die Keimkraft der Samen und das Wachsthum der Keimpflanzen auf. Mehr als 0,05 g Ammoniumrhodanid auf 1 □Fuss Bodenfläche sind schädlich, weshalb rhodanhaltige Rohammoniak-Superphosphate von der Düngung auszuschliessen sind. Auch für Fische ist Gaswasser tödtlich. Durch Eindringen in den Boden vergiftet es benachbarte Brunnen.

Reinigung. In kleinen Mengen kann das abgekochte Gaswasser wohl langsam in die Flüsse abgelassen werden. Sonst lässt man es eintrocknen oder von Torf, Sägespänen etc. aufsaugen und benutzt es als Brennmaterial. H. Bower (Engl. P. 2918, 1882) führt das Cyanammonium durch Eisen oder Eisensalze in Ferrocyanammonium über.

Das jetzt häufig an Stelle des Kalkes zum Reinigen des Gases gebrauchte Eisenoxyd kann auf verschiedene Weise aufgearbeitet werden.

Gewöhnlich zieht man erst die löslichen Ammonsalze mit Wasser aus, digerirt dann mit Aetznatronlösung (F. W. B. Mohr, P. 2147, 1876; J. H. Johnsen, P. 3551, 1876; F. Wirth, 3756, 1876), Kalk (W. V. Wilson, Engl. P. 314, 1878) oder Magnesiumkarbonat (G. W. Valentin, P. 3908, 1874), scheidet mit Salzsäure Schwefel und Cyanide ab und führt durch Eisenchlorid oder Eisenoxydulsalz und Chlorkalk in Berlinerblau über. Der Laugerückstand wird entschwefelt und durch Glühen an der Luft in Colcothar verwandelt. W. V. Wilson entfernt theerige Verunreinigungen mit Petroleum oder Benzol. H. Kunheim und H. Zimmermann (D. R. P. 26884) wollen bessere Ausbeuten erzielen und billiger arbeiten, indem sie aus der entschwefelten, von löslichen Ammonsalzen freien lufttrockenen Masse das in nicht löslicher Verbindung vorhandene Ammoniak durch Erwärmen mit pulverförmigem Aetzkalk in einem geschlossenen Apparate austreiben, methodisch mit Wasser auslaugen und aus der genau neutralen Ferrocyancalciumlauge durch Erhitzen auf Siedetemperatur Ferrocyancalciumammonium fällen. Durch Zersetzung mit Aetzkalk in geschlossenen Gefässen erhält man Ferrocyancalcium, das auf Berliner Blau verarbeitet wird. Versetzt man mit so viel Chlorkalium, dass Ferrocyancalciumkalium entsteht, und kocht mit Kaliumkarbonat (oder Soda), so erhält man Blutlaugensalz.

6. Abwässer von Braunkohlenschweelereien

enthalten ähnliche Bestandtheile, wie das vorher behandelte Gaswasser. Ihre Reinigung ist nur unter grossen Kosten möglich.

7. Abfälle von Soda- und Pottaschefabriken.

Zusammensetzung. Das Leblanc'sche Sodaverfahren liefert auf 1 Tonne Alkali 1,5 Tonnen trockene Rückstände, die besonders Calciumsulfid, Calciumkarbonat und Aetzkalk, daneben Natriumsulfid, Eisensulfid, Thonerde, Sand, Kohle, Arsen etc. enthalten. Beim Lagern an der Luft entwickelt sich aus ihnen Schwefelwasserstoff, wohl auch schweflige Säure, die Schwefelverbindungen des Calciums und Natriums werden zu Hyposulfiten und Sulfiten oxydirt, Eisensulfid zerfällt in Eisenoxydhydrat und Schwefel, die Kohlensäure der Luft wandelt einen Theil der Basen in Karbonate um. Noch nicht stark verwitterte Rückstände hatten nach Richters (F. Fischer, Die Verwerthung der Abfallstoffe. Leipzig 1876. S. 134) folgende prozentische Zusammensetzung:

Calcium-sulfid	Eisen-sulfid	Calcium-thiosulfat	Calcium-sulfit	Calcium-karbonat	Calcium-sulfat	Calcium-oxyd
37,62	1,88	2,69	0,74	23,18	1,68	6,49

R. Hofmann (Jahresber. f. Agric. Chem. 1861, 178 und 1866, 262) fand in 100 mg offenbar stärker verwitterter Abfälle:

	Wasser mg	Eisen-oxyd und Thon-erde mg	Cal-cium-sulfat mg	Cal-cium-kar-bonat mg	Na-trium-sulfat mg	Na-trium-kar-bonat mg	Calcium-sulfid mg	Sand mg	Kohle mg
1. Probe . .	10,00	3,400	2,441	48,143	3,800	7,205	7,205	3,001	14,400
2. Probe . .	13,04	—	51,59	18,23	5.11	—	Schwefel 7,98	—	3,99

Abwässer von Ammoniaksodafabriken enthalten viel Calciumchlorid und Kochsalz.

Schädlichkeit. Calcium- und Natriumsulfid wirken nachtheilig auf Pflanzen, schon bei der Keimung. Ersteres tödtet nach L. Grandeau in Gaben von mehr als 0,016 bis 0,039 g im Liter Fische, wenn sie nicht gleich darauf in reines Wasser gebracht werden. Calciumhyposulfit erregt selbst in grosser Menge nur vorübergehendes Unbehagen. Ueber die Schädlichkeit des freien Aetzkalkes wurde schon früher berichtet, die des Arsens wird später Erörterung finden.

Werden durch die atmosphärischen Niederschläge die Sodarückstände ausgelaugt, so wird das Grund- und Brunnenwasser dadurch auf lange Zeit verunreinigt. Besonders steigt natürlich der Gehalt an Schwefelsäure bezw. Sulfaten beträchtlich.

Die Aufbereitung der Sodarückstände ist in Bd. I beschrieben.

Die vollständig verwitterten Rückstände enthalten das Karbonat und Sulfat des Calciums und können deshalb als Düngemittel ver-

wandt werden. K. Jurisch z. B. hat nach einer Privatmittheilung in Frankreich auf alten Sodarückständen, die mit Erde vermischt waren, Kartoffeln wachsen sehen.

Noch geeigneter zum Düngen sind die Rückstände von der Pottaschefabrikation aus Kaliumchlorid.

Die Rückstände von der Ammoniaksodafabrikation werden auf Salzsäure und Chlor verarbeitet, worüber Bd. I nähere Angaben bringt. H. Schreib (Chem.-Ztg. 19, 118, 11) schlägt vor, daraus das Chlorcalcium zu gewinnen und dieses als Kühlmittel zu verwenden, das vor dem Eis den Vorzug hat, sich unbegrenzt lange aufbewahren zu lassen, niedrigere Temperaturen zu liefern und bakterienfrei zu sein.

8. Die Abwässer von Schlackenhalden

enthalten vorwiegend die Schwefel- oder Hydroschwefelverbindungen des Calciums und Kaliums. Sie wirken ähnlich schädlich wie die Sodarückstände.

9. Abgänge von der Blutlaugensalz-Fabrikation.

Die Mutterlauge von der Fabrikation des Blutlaugensalzes aus thierischen Substanzen enthält Kaliumsulfid, das auf Hyposulfit verarbeitet werden kann, und Kaliumchlorid. Der unlösliche Theil, die sogen. Schwärze, ist wegen seines Gehaltes an Kali (12%), Kalk (18%) und Phosphorsäure (6%) nach dem Kompostiren mit Erde zum Düngen zu verwenden.

10. Abwässer aus Schwefelkiesgruben, Schwefelkieswäschereien, Kohlenzechen, Berliner Blau-Fabriken etc.

Zusammensetzung. Abwässer aus Schwefelkiesgruben und von Schwefelkieswäschereien enthalten freie Schwefelsäure, Ferrosulfat und, wenn dem Schwefelkiese Zinkblende beigemengt ist, Zinksulfat. So fand J. König in 1 l solcher Wässer:

Probe	Schwefelsäure mg	Eisenoxydul mg	Zinkoxyd mg	Suspendirtes Eisenoxyd mg	Kalk mg	Magnesia mg	Chloralkalien mg
1.	3462,0	631,8	—	—	688,0	105,7	380,0
2.	1737,5	114,3	—	102,4	583,5	155,5	42,0
3.	1678,2	79,2	—	619,2	888,8	168,3	—
4.	4697,0	1256,4	958,0	256,8	398,8	574,0	17,7 Chlor

Eine ähnliche Zusammensetzung zeigen die Abflusswässer aus Steinkohlengruben, wenn die Gebirgsschichten Schwefelkies enthalten, und die aus Silberbergbaustrecken sowie die Förderwässer aus Braunkohlenschächten.

Gelangen diese Abwässer in die natürlichen Wasserläufe, so theilen sie ihnen einen Gehalt an Schwefelsäure mit und machen sie durch Umsetzung des Calciumbikarbonats in Calciumsulfat für Berieselungszwecke unbrauchbar.

Schädlichkeit. Die Abwässer sind aus dem eben angeführten Grunde zum Kesselspeisen, Waschen, Spülen und Bleichen nicht zu verwenden. Vieh kann nicht damit getränkt werden. Wasser mit 0,1 g H_2SO_4 oder 0,5 g $FeSO_4 + 7$ aq im Liter ist schädlich für Forellen. Ein Gehalt von 0,1 g $FeSO_4 + 7$ aq im Liter beeinflusst die Befruchtung der Fischeier.

Wird ein solches Abwasser zur Berieselung benutzt, so schlägt sich das suspendirte Eisenoxyd nieder und verstopft die Poren des Bodens. Andererseits wird das Ferrosulfat oxydirt zu basischem Ferrisalze und Oxydhydrat, die sich niederschlagen, während die frei gewordene Schwefelsäure sich mit Kali, Magnesia und Kalk verbindet, so dass das abfliessende Rieselwasser den Boden wichtiger Pflanzennährstoffe beraubt. Findet keine Auslaugung statt, so wirkt der Eisenvitriol natürlich wegen dieser Lösung indirekt düngend. Eine Lösung von Eisenvitriol wirkt dagegen giftig auf die Pflanzen; das Gras, welches davon benetzt wird, nährt schlecht und verringert den Milchertrag der Kühe. Die guten Wiesengräser und Futterpflanzen verschwinden auf den mit diesen Abwässern berieselten Wiesen allmälig.

Reinigung. Man mischt die Abwässer mit gebranntem Kalke durch, um sie zu neutralisiren und Eisenoxydul abzuscheiden. Letzteres wird oxydirt, indem man die Flüssigkeit, in der es suspendirt ist, durch Wasserräder fein vertheilt und in innige Berührung mit der Luft bringt. Das Eisenoxyd lässt man in Klärteichen oder in Filtrirvorrichtungen sich abscheiden. Die praktische Ausführung dieser Reinigung ist bei grossen Abwassermengen sehr schwierig, zumal auch Nachts gearbeitet werden muss. Unter günstigen örtlichen Bedingungen dürfte es daher viel zweckmässiger sein (J. König, Die Verunreinigung der Gewässer. Berlin 1887, S. 466), das Wasser durch ein Gerinne zu leiten, das mit Kalksteinen ausgemauert und mehrmals durch flache Behälter unterbrochen ist und von diesem kaskadenartig in ein anderes darunter befindliches Gerinne fallen zu lassen u. s. f. Durch den Kalkstein wird die Schwefelsäure neutralisirt und das Oxydul wird beim Uebergange über die Kaskaden in Oxydhydrat verwandelt, das sich in den Behältern niederschlägt.

11. Abwässer von Schwefelsäure-Laugereien der Silberhütten

enthalten neben freier Schwefelsäure besonders Kupfersulfat. Ueber die Schädlichkeit der ersteren ist im vorigen Abschnitte berichtet. Ein Wasser mit 0,1 g Kupfersulfat im Liter wirkt schädlich auf Fische ein und benachtheiligt die Befruchtung. 0,3% im Boden beeinträchtigen stark das Wachsthum der Pflanzen. Bei der Berieselung mit kupfersulfat- und kupfernitrathaltigem Wasser werden die Pflanzennährstoffe des Bodens ausgelaugt und Kupferoxyd absorbirt, wodurch die Feuchtigkeit des Bodens beeinträchtigt wird.

12. Abwässer aus Drahtziehereien.

Die Zusammensetzung der abfliessenden Beizlaugen ist ganz ähnlich der des Schwefelkiesgrubenwassers. Ausserdem fällt von der Neutralisation Kalkbrei ab.

Die schädlichen Wirkungen der Schwefelsäure und des Eisenvitriols sind kurz vorher, die des freien Kalks weiter oben behandelt.

Aufarbeitung. Aus der Säurebeize gewinnt das Puddling-Walzwerk und die Drahtzieherei von Böcker & Co. in Schalke durch Konzentriren Eisenvitriol. Dieser kann als solcher verkauft oder nach dem Engl. P. vom 4. April 1884 f. Th. Terreil durch Erhitzen mit Schwefel auf rothes Eisenoxyd und schweflige Säure verarbeitet werden.

Kleinere Betriebe sollten die Säurebeize wenigstens mit Kalkmilch mischen und nach dem Klären langsam in die Wasserläufe ablassen.

13. Abwässer aus Verzinkereien und Verzinnereien.

Zusammensetzung und Schädlichkeit. Die vom Beizen des Eisenblechs abfallende Lauge enthält entweder freie Salzsäure und Eisenchlorür, die für den Boden, die Pflanzen und die Fische schädlich sind, oder freie Schwefelsäure und Eisenvitriol, über deren Wirkung weiter oben berichtet wurde.

Aufarbeitung. Die salzsäurehaltige Lauge ist auf Eisenchlorür oder auf Salzsäure und Eisenoxyd zu verarbeiten. H. J. Kirkman (Engl. P. 14061, 1888) will mit Kalk oder Magnesia fällen. Die schwefelsäurehaltige Lauge versetzt E. Bowen (Engl. P. 3179, 1888) mit Gaswasser.

14. Abwässer einer Email-Blechgeschirrfabrik

führen nach Gawalowski (F. Fischer, Das Wasser. 2. Aufl. Berlin, J. Springer. 1891. S. 142) im Liter: 82 g freie Salzsäure, 290 g Eisenchlorür, 27 g Alkali und Erdalkalichloride.

15. Abfalllauge einer Messinggiesserei

enthielt nach Haselhoff (F. Fischer, Das Wasser. 2. Aufl. Berlin, J. Springer. 1891. S. 142) im Liter: 30,4 g freie Schwefelsäure, 51,6 g Kupfersulfat, 14,1 g Zinksulfat, 2,4 g Eisensulfat und 5,3 g Kupfernitrat.

16. Abwässer aus Zinkblendegruben und von Zinkblendepochwerken.

Zusammensetzung. Sie enthalten Zinksulfat.

Eine Schädlichkeit in gewerblicher Beziehung wird kaum eintreten, da die ohnehin nicht sehr bedeutenden Abwässer in den Flüssen stark verdünnt werden. Wasser mit 7 mg Zinkoxyd im Liter ist für Menschen und Thiere nicht schädlich. Mit Zinksulfatlösung berieseltes Gras wird vom Vieh nicht gern genommen und beeinträchtigt die Milchergiebigkeit der Kühe. Die Humussubstanzen des Bodens absorbiren das Zinksulfat, wodurch ihre Zersetzung verhindert wird. Bei der Berieselung entzieht das Zinksulfat, ähnlich wie Eisensulfat und Kochsalz, dem Boden wichtige Pflanzennährstoffe. Bleibt es im Boden, so ist es unschädlich, wenn viel Humus und Calciumkarbonat zugegen ist, da es dann in unlösliche Verbindungen übergeführt

wird. Dagegen wirkt es giftig auf die Pflanzen in einem Boden, der arm an Humus und Calciumkarbonat ist oder Zeolithe enthält. Die Grenze seiner Schädlichkeit liegt bei 4,4 bis 22 mg Zinkvitriol im Liter; 50 mg tödten die Pflanzen in kurzer Zeit, indem sie den Chlorophyll-Farbstoff zerstören und dadurch die Assimilationsfähigkeit beeinträchtigen.

Eine Reinigung des zinksulfathaltigen Wassers lässt sich wie die des eisensulfathaltigen durch Kalkmilch bewirken. Praktisch ist das Verfahren ziemlich schwierig, da man nur gerade äquivalente Mengen Kalk zusetzen muss, wenn man nicht die Wasserläufe doch verunreinigen will, andererseits das feinflockige Zinkhydroxyd sich nur sehr langsam niederschlägt. Einfacher ist es, das Abwasser durch abwechselnde Lagen Kalkstein und Moorerde zu filtriren. Die chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schötensack verarbeitet Blendeschlämme-Abwasser durch Fällen mit Kalkmilch auf Eisenfarbe.

17. Abwässer von Kiesabbränden.

Zusammensetzung. Sie enthalten je nach dem verwendeten Materiale die schwefelsauren Salze des Eisens, Zinks und Kupfers und event. noch freie Schwefelsäure.

Ihre Schädlichkeit folgt aus den obigen Ausführungen.

Aufarbeitung. Auf der Königshütte (Oberschlesien) röstet man die Abbrände mit Kochsalz, wodurch neben Zinksulfat Natriumsulfat entsteht. Der Rückstand wird mit 1 % Melasse nach dem Brikettirverfahren von Saltery zu feuerfesten Ziegeln geformt. Ob es rentabel ist, die Kiesabbrände mehrmals zu rösten und dann mit neutralem Ammoniumkarbonat zu extrahiren, erscheint nach B. Kosmann fraglich.

18. Abwässer von den Schutthalden einer Steinkohlengrube

enthielten nach J. König neben freier Schwefelsäure ziemlich viel Aluminium- und Ferrosulfat. Die schädlichen Wirkungen sind dieselben wie die der Schwefelkiesgrubenwässer. Die Reinigung kann auf dieselbe Weise, wie sie dort angegeben wurde, erfolgen.

19. Waschwässer der Steinkohlen.

Zusammensetzung. Sie enthalten neben Schwefelsäure und Ferrosulfat besonders Kohle.

Schädlichkeit. Die fein suspendirten Kohletheilchen verschlammen den Boden und sind nachtheilig für die Fischzucht.

Die Reinigung erfolgt durch Absetzenlassen. Schüchtermann & Kremer (Dortmund) arbeiten nach Privatmittheilung folgendermassen (vergl. Fig. 77 und 78). Die Wässer treten bei *a* in einen gemauerten Spitzkasten *b* ein, wo sich die festen Bestandtheile niederschlagen und durch ein Becherwerk *c* nach einem zweiten Spitzkasten oder Sumpfe *d* gebracht werden, aus dem ein Becherwerk *e* die Kohle in einen Vorrathsthurm hebt. Die Wässer in *b* treten bei *f* in eine

Rinne über und gelangen durch eine Anzahl Oeffnungen in ihr in den grossen Sumpf g, wo sie sich klären und die letzten festen Stoffe fallen lassen. Diese werden unten durch Rohre h, die mit Schieber oder Hähnen versehen sind, abgezogen und fliessen als breiige Masse

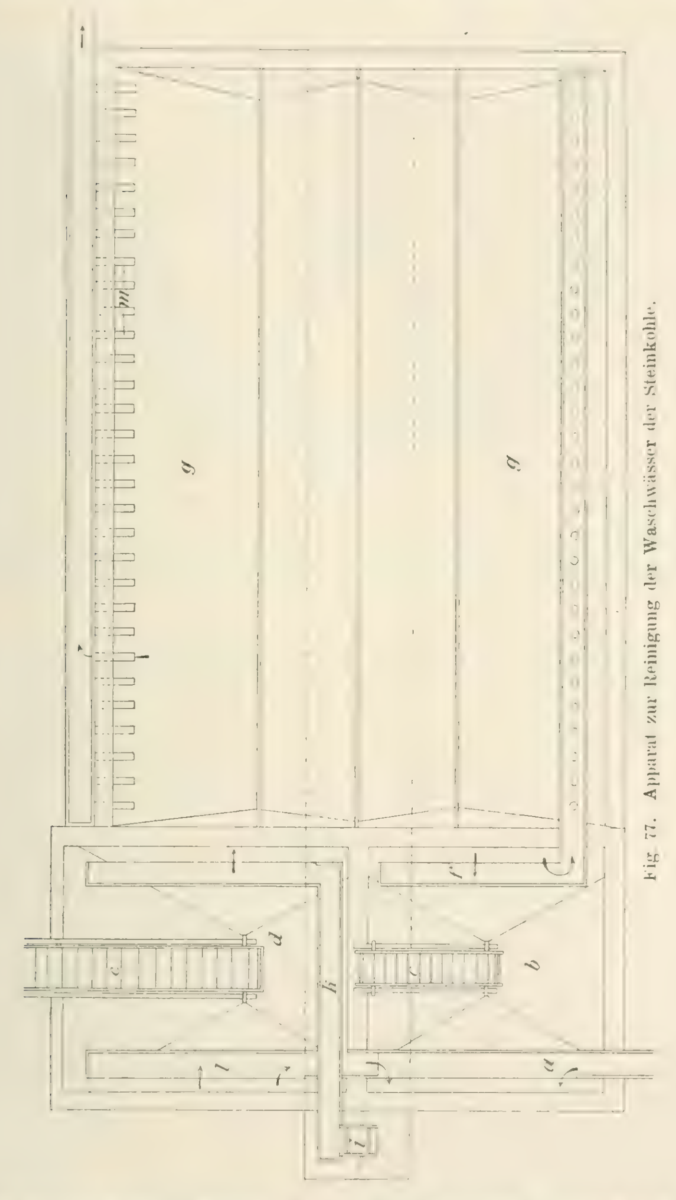


Fig. 77. Apparat zur Reinigung der Waschwässer der Steinkohle.

dem Becherwerk i zu. Dieses bringt den Schlamm durch die Rinne k in den Spitzkasten d, von wo er durch das Becherwerk e mit der übrigen Feinkohle weggeschafft wird. Das Wasser im Spitzkasten d tritt bei l in eine Rinne über und fliesst durch sie in den Spitzkasten b

zurück, von wo es dann auch in den Klärsumpf *g* gelangt. Aus diesem treten die klaren Wässer an der Seite, die der Einführungsstelle gegenüber liegt, durch die Rohre *m* aus und werden zum neuen Gebrauche

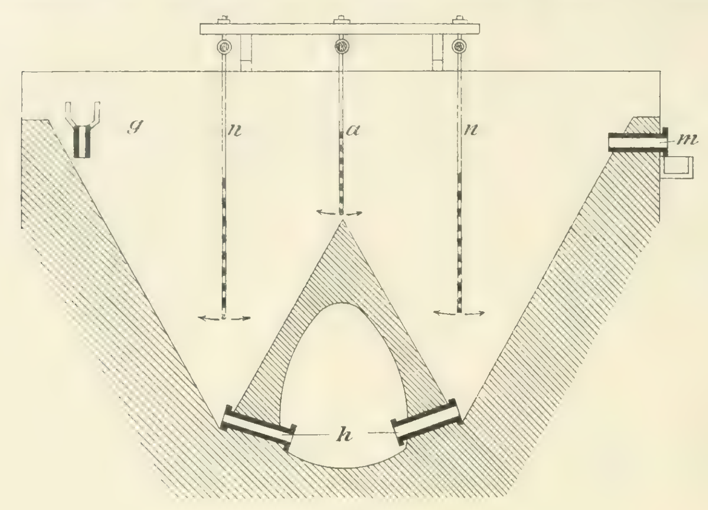


Fig. 78.

wieder der Pumpe zugeführt. Durch die Rohre *n* wird so viel frisches Wasser zugesetzt, als bei dem Waschprozesse verbraucht wird.

20. Abwässer aus Strontianitgruben

führen neben Thon und Calciumkarbonat Strontiumkarbonat aufgeschlemmt mit sich.

II. Abwässer mit stickstoffhaltigen organischen Stoffen.

Allgemeines.

Schädlichkeit. In den Abwässern wirken ausser Schlammtheilen charakteristische Bestandtheile — wie z. B. Farbstoffe — schädlich; ferner suspendirte organische Stoffe, besonders dadurch, dass sie einen guten Nährboden für niedere Organismen abgeben. Von diesen sind manche durch ihre Zersetzung von Sulfaten, die sich fast immer im Wasser finden, die Veranlassung zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff, andere vermehren sich so stark, dass sie Röhrenleitungen und Pumpen verstopfen. Mangel oder vollständiges Fehlen von Sauerstoff charakterisirt die meisten hierher gehörigen Abwässer.

Für die verschiedensten Gewerbe sind sie unbrauchbar und schädlich, für die Landwirthschaft nur dann, wenn die Schlammtheilchen in grosser Menge vorhanden sind, oder wenn spezifisch schädliche Stoffe hinzukommen. Am nachtheiligsten wirken diese Wässer aber auf die Gesundheit. Wenn auch die Frage, ob Infektionsstoffe durch das Wasser verbreitet werden können, zur Zeit noch eine offene ist, so steht es doch fest, dass thierische Parasiten durch Wasser, das suspendirte

Schlammstoffe enthält, auf den Menschen übertragen werden können, und ist kaum daran zu zweifeln, dass die Infektionskrankheiten mit lokalen Bodenverhältnissen in innigem Zusammenhange stehen. Deshalb muss dafür gesorgt werden, dass Abfälle organischer Art möglichst nicht in die Wasserläufe und den Boden gelangen, da sie sonst das Grund- und Brunnenwasser verunreinigen können. Aber nicht nur die Schlammtheilchen, sondern auch die gelösten Fäulnissstoffe wirken schädlich, indem namentlich bei Luftabschluss durch anaërobe Spaltpilze die giftigen Ptomaïne entstehen, andererseits anorganische schädliche Reduktionsprodukte, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelverbindungen, salpetrige Säure, gebildet werden können. Da das faulende Wasser ausserdem zum grossen Theile oder ganz seines Sauerstoffes beraubt ist, fehlt ihm eins der Lebensbedürfnisse der Fische.

Die Reinigung der stickstoffhaltigen organischen Abwässer gelingt am vollkommensten durch Berieselung. Ihr am nächsten steht die intermittirende Filtration, doch gehören, da die reinigende Wirkung der wachsenden Pflanzen nicht vorhanden ist, viel grössere Flächen dazu als zur Berieselung. Ist letztere daher aus Raummangel nicht ausführbar, so greift man meist zu den Fällungsmethoden. Durch diese werden im Allgemeinen nur die suspendirten Schlammstoffe niedergeschlagen. Die gelösten organischen Stoffe können zum Theil durch möglichste Vermehrung des Niederschlages mit gefällt werden. Gelingt dies nicht in erheblichem Maasse, so sind die Wässer, um eine durch Sauerstoffmangel veranlasste nachtheilige Fäulniss zu verhindern, mit Luftsauerstoff zu sättigen. Die dann eintretende Fäulniss ist ungefährlich.

1. Abwässer aus Papierfabriken.

Die Zusammensetzung kann je nach den Materialien und Fabrikationsmethoden sehr verschieden sein. J. König giebt u. a. folgende Analysen:

1 l enthält:	Suspendirte Stoffe		Gelöste Stoffe					
	Organische mg	Unorganische mg	Im Ganzen mg	Organische mg	Organ. Stickstoff mg	Kalk mg	Schwefelsäure mg	Chlor mg
1. Strohpapierfabrik .	668,0	189,5	8386,7	4671,5	89,7	—	—	—
2. „ .	146	4.4	—	2267,2	79,3	972,8	—	—
3. „ .	515,5	232,4	480,0	170,0	12,6	155,0	—	—
4. Holzpapierfabrik a)	192,4	200,8	687,9	257,5	—	160,4	169,0	15,9
5. „ b)	251,6	265,4	620,4	112,2	—	—	—	—
6. Espartoflüssigkeit einer Papierfabrik .	—	—	40380,0	Kohlenstoff 9388,4	770,4	—	—	—

Im Abwasser einer Strohstofffabrik fand Fleck auch Humusverbindungen und Gallussäure. Die Abwässer von der Verarbeitung der Hadern können Krankheitskeime mit sich führen.

Nach A. Frank enthalten die beim Sulfitcelluloseverfahren abfallenden Laugen durchschnittlich im Liter:

Gesammttrockenrückstand . .	80,0—84,00 g
Davon: Calciumoxyd	7,40
Schwefelsäure	1,20
Schweflige Säure	14,74
Chlor	0,07
Phosphorsäure	0,05
Kieselsäure	0,15
Magnesia und Alkalien . .	0,40
Organische Stoffe etc. . . .	53,0—60,00

Die organischen Stoffe enthalten bis 2 % Traubenzucker.

Schädlichkeit. Die organischen Stoffe sind namentlich im Sommer tödtlich für Fische. Chlor (s. weiter oben) und schweflige Säure, letztere schon bei einem Gehalte von 0,0005 g SO_2 im Liter, wirken schädlich. Weniger gefährlich oder ganz ungefährlich sind die Sulfite.

Reinigung. Die Alkalilauge wird mit Sägemehl angerührt und in Retorten erhitzt. Es entweichen Gase, die zur Beleuchtung und Heizung dienen können; der Rückstand wird auf Alkali verarbeitet. Das Verfahren soll rentabel sein.

Die Aktiengesellschaft Xylolyse und E. Meyer (D.R.P. 45951) formen aus den mit Holzkohle gemischten Kochlaugen Ziegel, die in Retorten geglüht werden, wobei Holzgeist, Aceton und andere Destillationsprodukte des Holzes auftreten.

Die suspendirten Schlammstoffe lässt E. Schuhricht sich auf einem Metallgewebe ablagern, das, nachdem seine Oeffnungen durch die Unreinheiten verengt sind, als Filter wirkt. Die Filtration geht unter konstantem Druck und aus einer ruhigen Wassermasse vor sich. Die Unreinigkeiten werden rasch und vollkommen entwässert und gehen deshalb nicht in Fäulniss über. Nach Untersuchungen J. König's hatten die Abwässer nach dem Durchgange durch den Apparat 95,2 % organische und 92,8 % anorganische suspendirte Stoffe verloren. Donkin lässt die Abwässer durch etagenförmig über einander stehende Tröge fliessen, die zur Hälfte mit einem Drahtnetze überzogen sind. In der Fabrik von James Brown & Co. (Esk Millis) (vergl. G. Wolff in Eulenberg's Vierteljahrsschr. f. ger. med. u. öff. Sanitätswesen, N. F. 39. 1 u. 2) lagert sich der Schlamm in verschiedenen Abtheilungen eines Stromgerinnes ab und wird dann in Filtern mit drainirter Sohle, mit Luft erfülltem Gerölle und Grobaschenschicht, sowie Filterschicht aus feiner Kesselasche rasch getrocknet, während gleichzeitig das abfliessende Wasser geklärt und theilweise oxydirt und durchlüftet wird. Die Abläufe des Stromgerinnes gehen ebenfalls durch ein Filter und enthalten dann in 100000 Thln. nur noch 4 bis 5 Thle. suspendirter und 120 bis 130 Thle. gelöster Feststoffe. Nach E. Aubry-Villet werden in Esonnes die Abwässer in einem Kanal mit Kalkmilch gemischt und dann in einem Bassin geklärt. Das klare Wasser wird abgelassen und der schlammige Bodensatz in einem zweiten Bassin mit durchlässigem Boden getrocknet. 10000 cbm tägliches Abwasser erfordern 2 ha Terrain. Die Anlagekosten der Bassins betragen 20 Frs. pro qm, die täglichen Unkosten 60 bis 70 Frs. Gewöhnlich wird das mit Kalk versetzte und geklärte Abwasser filtrirt. Dadurch werden die suspendirten Stoffe völlig entfernt, der Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff und Stickstoff

wesentlich verringert. Gut reinigt auch das Nahnsen-Müller'sche Fällungsmittel, das aus löslicher Kieselsäure und Aluminiumsulfat (aufgeschlossenem Thon resp. Abfall bei der Alaunfabrikation) sowie Kalkmilch besteht.

Durch Fällung mit Kalk und darauf folgende Berieselung gelang es nach C. Drewsen, die suspendirten und gelösten organischen Stoffe und den organisch gebundenen Stickstoff um etwa 60 % zu verringern. Ausser Kalkmilch ist es vortheilhaft, noch Eisenchlorid zuzusetzen. Wohanka & Co. mengen Eisenoxydhydrat, Kammersäure, verdünnte Wasserglaslösung und zuletzt Kalkmilch mit dem Abwasser, lassen absetzen, pressen Essengase ein und versetzen nochmals mit Kalk. Das Verfahren wird von Fizzia empfohlen.

A. Frank erhitzt die Sulfitabfalllaugen mit Kalk, wodurch einerseits die Verbindung des Calciumbisulfits mit Aldehyden zerstört wird, andererseits eine Umwandlung in schwer lösliches Sulfit stattfindet. Durch die verbleibende Lösung, die auch frei von harzigen Stoffen ist, werden Schornsteingase geblasen, deren Kohlensäure Aetzkalk als Karbonat fällt und deren Sauerstoff noch in Lösung befindliches Calciumsulfit zu Sulfat oxydirt. Die rückständige Lauge kann als Düngemittel, zur Kompostbereitung oder nach dem Eindampfen, wegen ihres Gehalts an 15 bis 18 % Traubenzucker, als Viehfutter benutzt werden. E. Bruck (Chem.-Z. **16**. 1782) will durch Lederleim, Alaun und Schlemmkreide reinigen. A. S. Nettl (D. R. P. 52491) dickt die mit Schwefelsäure oder mit Kalk vorgereinigten Kochlaugen auf 40° Bé. ein oder verdampft sie zur Trockne, versetzt mit der doppelten Menge eines Gemisches aus 2 Thln. Aetzkali und 1 Thl. Aetznatron und erhitzt in eisernen Gefässen 1 bis 4 Stunden auf über 180°, wobei Verkohlung zu vermeiden ist. Oder er behandelt die auf 30° Bé. eingedickten und mit Sägespähnen vermischten reinen Laugen mit Aetzalkalien. Aus der Schmelze wird Oxalsäure gewonnen. H. Wichelhaus (Chem. Ind. **18**. 3) hat es bewährt gefunden, die Kocher- und Waschlaugen erst mit Aetzkalk nicht ganz zu neutralisiren und dann den Rest der Säure durch langsames Zusetzen von Kalkstein in grossen Teichen zu entfernen. Die Wasserläufe müssen mindestens eine 500fache Verdünnung der Abflüsse aus jenen Bassins gestatten. Nach H. Spindler (Chem.-Z. **21**. 302) gelingt die Vernichtung der in den Kocherlaugen vorhandenen organischen Substanzen in einer für die Industrie brauchbaren Weise nicht einmal durch energische Oxydationsmittel, viel weniger durch Lüften.

Dextron, das zum Beizen oder Schlichten von Textilfaserstoffen und zum Leimen von Papier Verwendung finden soll, will C. D. Ekman (D. R. P. 81643) aus den Sulfitablaugen gewinnen. Sie werden zu dem Zwecke bei 85° auf ein spez. Gew. von ungefähr 1,315 eingedampft und mit Alkali-, Ammonium- oder Magnesiumsulfat oder mit Alkalichloriden versetzt. A. Mitscherlich (D. R. P. 82498) macht die Sulfitzellstoffablaugen zur Herstellung von Klebstoffen nutzbar, indem er die Lösung von Keratinsubstanzen in heissem Wasser und verdünnter Natronlauge damit fällt, oder mit den Ablaugen die Hornkörper behandelt und dann die entstandenen Gerbstoffverbindungen in sehr schwacher Sodalauge löst. Die Hornlösung wird vortheilhaft durch über 120° heisses Wasser hergestellt (D. R. P. 86651). Das Keratin

oder die verwandten Körper können auch direkt in der Ablauge, die vorher mit Soda oder Pottasche und Kalk oder mit Natrium oder Kalium behandelt worden ist, gelöst werden (D. R. P. 93944). Hingewiesen sei auf die Verwerthung der Abwässer nach Kumpfmiller und Schultgen (D. R. P. 81338) und Higgin (D. R. P. 69786).

2. Abwässer von Flachsrotten.

Bei der Fluss-, Teich- und Kastenrotte enthält das Wasser phosphorsaure Salze, Kohlehydrate, organische Stickstoffverbindungen (oder ihre Umwandlungsprodukte, wie Ammoniak, Nitrate, Nitrite) und organische Säuren (Essigsäure, Propion und Buttersäure etc.). Die Wässer sind zum Berieseln zu verwenden oder mit Kalk zu fällen.

Die Abgänge vom Rotten mit verdünnter Schwefelsäure sollten mit Kalk neutralisirt, die vom Rotten mit Laugen zum Begiessen von Komposthaufen verwendet und die mit gleichzeitigem Gehalt an Seife so gereinigt werden, wie es im folgenden Abschnitte bei Wollwäschereien angegeben ist.

3. Abwässer aus Wollwäschereien, Tuch-, Baumwoll- und Seidenfabriken.

Zusammensetzung. Die Waschwässer enthalten immer etwas von den Wollreinigungsmitteln, wie Soda, Alaun oder Weinstein, Walkerde, Farbwaaren, Seife, Oel, Leim, Harn, Schweineblut und Schweinekoth, ausserdem Wollfett und Schmutz. Letzterer ist in den Abwässern der Baumwoll- und Seidenfabriken nicht so bedeutend wie in denen der Wollfabriken. Die Walkwässer und die ersten Spülwässer enthalten Seife und die löslichen Substanzen, die durch die Färberei und Weberei in die Tuche gekommen sind. Die Abfallwässer vom Ausfärben führen die verwendeten Farbstoffe.

Schädlichkeit. Ausser den fauligen Substanzen wirken schädlich Seife und Soda. Einem Wasser mit 5 bezw. 10 ‰ Soda widerstehen Forelle und Schleie etwa 3 Stunden.

Reinigung. Aus den Walkwässern von 10 Millionen Centnern Tuch können etwa 2 Millionen Centner Kalkseife gewonnen werden.

Setzt man 66grädige, mit 3 Thln. Wasser verdünnte Schwefelsäure zu, so sammeln sich an der Oberfläche die Fettsäuren, die abgepresst, umgeschmolzen und nochmals abgepresst werden. Der schmierige Rückstand am Boden kann als Düngemittel benutzt werden (vgl. oben Abschn. 2). Besser ist es, nach dem Verfahren von Zeller und Jeannency, das von Schwamborn verbessert wurde, das 75° warme Seifenwasser mit Kalk zu fällen und den Niederschlag auf Leuchtgas zu verarbeiten. 100 kg Niederschlag werden in Aachen mit 18 M. bezahlt und liefern 30,6 cbm Leuchtgas. E. Neumann verwendet an Stelle des Kalkes Calciumchlorid, Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfatlösung. Nachdem die Seifenmasse in Filterpressen behandelt ist, wird sie mit verdünnter Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion angerührt und nochmals durch eine warme Filterpresse gedrückt. Das neben Chlorsalzen ablaufende Fett wird durch Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure auf 70° gereinigt. Um bei der Fällung mit Calciumchlorid die Bildung von Karbonat zu verhindern, setzt W. Graff (D. R. P. 41557) Salzsäure zu.

E. F. Hughes (Engl. P. 938 und 939, 1873) fällt mit Barytlösung, zerlegt mit Salzsäure, verdampft die vom Fett getrennte Flüssigkeit und verarbeitet das rückständige Bariumchlorid auf Karbonat. C. W. Kimmius und T. Craig scheiden die Fettsäuren durch eine neutrale oder schwach alkalische Verbindung, beispielsweise ein Salz oder Oxyd des Calciums oder Bariums oder Gemische dieser, mit oder ohne Zusatz von Chlorkalk und einem löslichen Sulfate, welches das Zusammenballen befördern soll, ab und behandeln mit Schwefelsäure. J. de Mollius will aus den sauren Abwässern vom Kämmen der Wolle die suspendirten Fettstoffe und einen grossen Theil der Stickstoffverbindungen durch Zusatz von 1 g blauem Thon zu 1 l Wasser niederschlagen.

C. Lortzing (D. R. P. 24712) stellt Asphaltmastix dar, indem er den aus Wollwäscheabwässern erhaltenen getrockneten und gepulverten Fettschlamm in geschmolzenes Wollfett einträgt und nöthigenfalls noch Kalk und andere Fällungsmittel zusetzt. Werden die Schlammkuchen mit Dampf von 5 Atm. behandelt, so scheidet sich Wasser ab und die Masse wird zähe.

Das Wollschweisswasser wird jetzt fast allgemein auf Pottasche verarbeitet. So dampfen Maumené und Rogelet es ab und destilliren den geschmolzenen Rückstand aus Retorten, wobei sie Leuchtgas, Ammoniak, Theer etc. gewinnen. Aus dem Rückstande wird in Flammöfen Pottasche erhalten. 1000 kg Rohwolle sollen 150 bis 180 kg Pottasche liefern. Auch Wollfett und Lanolin werden aus den Wässern dargestellt. H. Havrey will aus den eingedampften Laugen Cyankalium und Blutlaugensalz gewinnen.

Viel faulende Stoffe enthalten auch die Abwässer von Putzfederwäschereien.

Aus den heissen ausgenutzten Seifenbädern von Seidenfärbereien gewinnt G. Gianoli Fettsäuren durch Fällen mit Eisenvitriol und Erhitzen des Niederschlages mit Schwefelsäure.

4. Abwässer aus Farbenfabriken und Färbereien.

Zusammensetzung. Ausser Farbstoffen enthalten die Abwässer noch Beizen, Pigmente und sonstige Hülfsstoffe, unter denen besonders gefährlich Arsenig- und Arsensäure sind. Im Abwasser einer Indigoküpenfärberei fand H. Fleck viel Zinkoxyd.

Schädlichkeit. Wegen ihrer Färbung sind die Abwässer für die meisten gewerblichen und häuslichen Zwecke nicht zu benutzen. Sie wirken jedenfalls nachtheilig auf Geschmack und Farbe der Milch und der Butter, wenn sie vom Vieh genossen werden. Fische sterben auch in Abwasser, das kein Arsen enthält. 0,1 g arsenige Säure oder ihr Natriumsalz im Liter Wasser sind kaum schädlich, dagegen wirken 0,1 und 0,05 g Quecksilberchlorid bald tödtlich. Die Alaune sind nur für bestimmte Fischarten gefährlich; sie beeinträchtigen die Befruchtung der Eier. Brunnenvergiftungen durch Färbereiabwässer sind mehrfach beobachtet worden. Nach Fr. Nobbe, P. Baessler und H. Will bringt 1 mg Arsen in 1 l Nährstofflösung schon messbare Wachsthumsstörungen bei Pflanzen hervor, nach J. König wirken 0,025 % arsenige Säure im Boden schädlich, je nach seiner Art mehr oder weniger.

Reinigung. Am häufigsten fällt man die Abwässer mit Kalk-

milch und, wenn Arsen zugegen ist, Eisenvitriol. Der von Arsen freie Kalkniederschlag kann als Dünger oder zur Wiedergewinnung der Farbstoffe verwendet werden. Kalkmilch und Magnesiumchlorid benutzt W. Spindler in Berlin. J. D. de Ball & Co. Nachf. (Romen's Journ. 5. 148) in Graslitz läutern die Abwässer in einem Doppelsystem von je 3 stufenartig liegenden Klärbassins, die durch horizontale, etwas geneigte Kanäle verbunden sind. Zunächst bleibt das Schmutzwasser etwa 30 Stunden in dem ersten Bassin, wo es sich schon wesentlich klärt. Dann wird es durch den Kanal, in den gleichzeitig Kalkwasser einfliesst, nach dem zweiten Behälter geführt. Nach 30 Stunden fliesst es unter gleichzeitiger Beimischung von Eisenvitriol und Bittersalz in das dritte Bassin, von wo es nach 30 Stunden in den Fluss oder Bach abgelassen werden kann.

Kostspielige Farbstoffe lassen sich durch Zinnchlorid oder andere Fixirmittel niederschlagen und wieder gewinnen. Torf eignet sich gut zum Klären und Entfärben, doch geht die Filtration sehr langsam vor sich. Schwache Farbstofflösungen lassen sich nach J. König durch ausgenutzte und getrocknete Lohe entfärben. F. A. Schott empfiehlt dazu seine nach D. R. P. 14923 dargestellte Torfkohle. Auch Grude-Coks ist vorgeschlagen (D. R. P. 35975).

Fr. Hulwa (D. R. P. 56782) fällt das Abwasser mit einem Präparate, das durch Zusammenschmelzen von Alkalien und Phosphorit, Feldspath, Zeolith, Schlacken, Thomasschlacken, Manganerzen oder Manganverbindungen erhalten ist. Die Wirkung dieses Fällungsmittels kann durch Zusatz kaustischer Erdalkalien, von damit behandeltem Zellstoffe oder von löslichen Thonerde- oder Magnesiasalzen erhöht werden. Die geklärte, stark alkalische Flüssigkeit wird mit Kohlensäure saturirt und durch etwas schweflige Säure konservirt. E. F. Zwanziger & Söhne in Peterswaldau vermischen, nach einer gefälligen Privatmittheilung, in einem Bassin das Farbwasser mit dem Hulwa'schen Desinfektionspulver und gelöschtem Kalke mittelst eines Rührwerks, das in einem hin- und herfahrenden Schlitten besteht, drücken mit ihm das Wasser in ein zweites Bassin, wo sich die schweren Bestandtheile absetzen und klären es völlig in einem dritten Bassin. Das Verfahren wird seit einer Reihe von Jahren mit bestem Erfolge angewandt, der Schlamm als Dünger verkauft. Die Kosten der ersten Reinigungsanlage betrugen nach einem Berichte der Schlesischen Türkischrothfärberei Suckert, Rosenberger & Hilbert in Ernsdorf bei Reichenbach in Schlesien (J. König a. a. O., S. 347) 3000 M., die der Reinigung 2½ Pfg. für 1 cbm.

J. Thom und Stenhouse (Engl. P. 2186, 1872) versetzen die Flüssigkeit, die zum Schönen gefärbter Zeuge gedient hat, mit Chlorcalciumlösung und Kalkmilch, behandeln den Niederschlag mit Säure, filtriren, führen das Filtrat in den Reinigungsprozess zurück, schmelzen, scheiden das Fett durch Pressen oder Auflösen mit Petroleum ab und reinigen den Farbstoff durch Schwefelsäure und nachheriges Waschen mit Wasser. J. Higgin und J. Stenhouse (Engl. P. 3949, 1872) versetzen die zum Fixiren (Kothen) der Beizen gebrauchten Abwässer mit einem Eisen- oder Mangansalze und Kalkmilch. Der Niederschlag, der Arsen und Phosphor enthält, wird nach Zusatz von Natriumsulfid mit Wasser gemengt und mit Dampf gekocht. Die erfolgende klare

Lösung, die Natriumarsenit, -arseniat und -phosphat enthält, ist wieder zum Kothen verwendbar. C. Liesenberg und F. Staudinger (D. R. P. 55281) fällen mit einer Lösung von Phosphaten in schwefliger Säure. E. A. Parnell (Engl. P. 2002, 1876) gewinnt das Arsen wieder, indem er destillirt und das rückständige Calciumarseniat mit quarzhaltigem Sand und Kohle erhitzt. A. Leonhardt (D. R, P. 3216) verbrennt die festen arsenhaltigen Rückstände auf einem Herde, heizt mit der Wärme dieser Verbrennung einen Flammofen und dampft mit den Abgasen aus diesem die arsenhaltigen Laugen ein. Der trockene Rückstand wird in dem Flammofen geröstet und sublimirt. Die im Flammofen bleibende Schlacke besteht fast nur aus Kochsalz, Natriumkarbonat und -arseniat; ihre löslichen Salze gehen in die Fabrikation zurück.

5. Abwässer aus Stärkefabriken.

Zusammensetzung. Die Abwässer enthalten Zucker, Gummi, lösliche Stickstoffverbindungen (Eiweiss), Kali, Phosphorsäure und eventuell die Reste von Einweichflüssigkeiten (Säure oder Alkalilauge oder Soda).

Die Schädlichkeit ergiebt sich aus dem im allgemeinen Theile Gesagten.

Die Reinigung erfolgt, nachdem suspendirte feine Stärketheilchen abgeschieden sind, am besten durch Berieselung, falls das Abwasser keine freien Säuren oder Alkalilaugen enthält. Der Ertrag an Heu, das zugleich besser als auf unberieselten Wiesen wird, kann dadurch auf das Zwei- bis Vierfache gesteigert werden.

Nur als Nothbehelf anzusehen oder in Verbindung mit darauf folgender Berieselung zu empfehlen ist die Fällung mit Kalk bei 55 bis 70°, wie sie R. Schütze empfiehlt, oder die mit Kalk und Wasserglas, Kalk und Eisenvitriol, Kalk und Kieserit, Kalk und Aluminiumsulfat, Kalk und Lohabkochung. Nach Erfahrungen der Hoffmann'schen Stärkefabriken in Salzuflen wirkt Kalk allein ebenso gut als im Gemenge mit anderen Stoffen, doch ist die Berieselung allen sonstigen Verfahren vorzuziehen.

6. Abwässer aus Zuckerfabriken.

Zusammensetzung. W. Demel (Ztschr. f. Rübenzuckerind. 12. 11) fand in Abwässern verschiedener Zuckerfabriken durchschnittlich im Liter:

		Glühverlust mg	Glührückstand mg	Summe beider mg	Ammoniak mg	Zur Oxydation erforderliches Kaliumpermanganat mg	Reaktion
1. Rübenwaschwasser	suspendirt	345,5	504,01	538,53	2,43	20,01	neutral
	gelöst	16,04	12,02	28,06			
	Summe	50,56	516,03	566,59			
2. Knochenkohlenwaschwasser, gelöst		380,09	2736,00	3116.09	1,82	196,62	sauer
3. Osmosewasser, gelöst		1130,07	427,50	1557,57	0,44	3706,15	basisch
4. Gesammtabflusswasser	suspendirt	8,62	58,22	66,84	1,50	24,57	neutral
	gelöst	20,91	16,32	37,23			
	Summe	29,53	24,54	104,07			

Schädlichkeit. Es sei auf die Bemerkungen im allgemeinen Theile verwiesen.

Reinigung. Wurde Zuckerfabrikabwasser zum Berieseln gebraucht, so konnten in dem gereinigten Wasser Algenbildungen, Bakterien und Vibrionen nicht wahrgenommen werden. Der Heuertrag der Wiesen deckt durchschnittlich die Kosten. Wie grosse Mengen von Düngstoffen in den Zuckerfabrikabwässern enthalten sind, erhellt aus Mittheilungen H. Schultze's, der bei drei Fabriken die täglich abfliessenden Mengen von Kali zu 53, 252, 250 kg, von Stickstoff zu 22, 123, 197 kg, von Phosphorsäure zu 7.5, 41 und 50 kg berechnet.

Vortheilhaft ist es, nach System Elsässer, das u. a. auf den Zuckerfabriken Roitzsch und Landsberg gebraucht wird, das Abwasser vor der Berieselung erst abgähren zu lassen und mit Luft zu behandeln. Auf der Zuckerfabrik Stöbnitz werden die 80° warmen Abwässer von den Schnitzelpressen mit 1/2 % Kalk versetzt und fliessen mit den Rübenwaschwässern, dem Diffusions- und Spülwasser in Absatz- und Klärbassins, wo sie sich mit den Knochenkohlehaus- und Kesselabblasewässern vereinigen. Die geklärten Wässer werden gradirt und ohne wechselnde Anstauvorrichtungen zur Berieselung verwandt. Durch beide Verfahren erhält man fast tadellose Wässer, die namentlich sehr arm an organischer Substanz und Stickstoff sind. Bedeutend mehr davon enthalten die nach dem Verfahren von W. Knauer (D. R. P. 6211) gereinigten Abwässer, die in Gegenstromkühlern auf 80° erhitzt, mit Kalkmilch und Manganchlorür gefällt und dann durch die Gegenstromkühler und Gradiren abgekühlt wurden. Während sie ungradirt sehr haltbar sind, gehen die gradirten leicht in Fäulniss über, wobei allerdings durch eine zehnfache Verdünnung eine bedeutende Abnahme der übelriechenden Produkte erzielt werden soll. Noch schlechtere Resultate scheint das Verfahren der Zuckerfabrik Körbisdorf zu geben, nach dem die Wässer mit 1/2 % Kalk durch Dampf auf 80° erwärmt und dann in Bassins geklärt werden. Die Zuckerfabriken Neustadt, Oberglogau und Reinschdorf fällen mit Kalk und Kieserit. Die tägliche Reinigung von 4000 cbm Abwasser kostet 35,64 M. (F. Fischer, Das Wasser. S. 188). Nach dem Vorschlage von A. Bodenbender wird das von suspendirten Stoffen möglichst freie Abwasser mit Kalk und saurem Calciumphosphat (auch von Dougall & Campbell vorgeschlagen) oder Thonerde-, Magnesia- oder Ferrosulfat versetzt, das klare Wasser von unten nach oben durch schlammigen Coks filtrirt und auf Gradirwerken durchgelüftet. Das ähnliche Verfahren von Liesenberg hat Wolfmann (Oesterr. Zeitschr. f. Zuckerind. 26. 1054) bewährt gefunden. Man sollte aber nicht alle, sondern nur die der Reinigung wirklich bedürftigen Wässer mit Superphosphat versetzen. Kalkmilch fällt dann einen compakten werthvollen Schlamm, der auch die Hauptmenge des Stickstoffs enthält. Stift erhielt bei Laboratoriumsversuchen mit Kalk und Eisenchlorid gute Resultate. H. Oppermann versetzt mit Magnesiumkarbonat und Kalkmilch. Das sich bildende Magnesiahydrat wirkt nicht wie der Kalk auf Eiweissstoffe zersetzend und lässt keine Spaltpilze aufkommen. Der Schlamm soll 5 bis 10 Mal mehr Stickstoff enthalten als der durch Kalk allein gefällte. Auf 1000 Ctr. verarbeiteter Rüben sind 50 kg gebrannter Dolomit und 20 kg Kalk im Werthe von 1,20 M. nöthig;

die Unkosten belaufen sich, mit Ausschluss der Schlammbeseitigung, auf 4 M. Das Nahnsen-Müller'sche Verfahren (s. vorher) entfernt die suspendirten Stoffe fast vollständig und vermindert die gelösten organischen, den Stickstoff um 1/3. Der Niederschlag setzt sich sehr schnell zu Boden. Das abfliessende Wasser ist klar. Die Kosten betragen ausser dem Lohne des Arbeiters an den Rührbottichen für je 1000 Ctr. verarbeitete Rüben, auf die man 20 kg des Präparates zusetzen soll, 6 bis 8 M. Die grösseren Schlammmengen werden vortheilhaft vor Zusatz des Fällungsmittels entfernt. E. Stuyvaert (Chem.-Z. 20. 291) will die durch Behandeln mit Kalkmilch erhaltenen organischen Kalksalze durch Kohlensäure fällen. Zweckmässig und billig soll das Verfahren von Fr. Hulwa sein (vgl. vorher). Es ist bereits in vielen Zuckerfabriken eingeführt. Die Kosten für das Material betragen für den Centner Rüben 2/3 Pfg. Der bei der Fällung erhaltene Schlamm wird zur Reinigung neuer Abwässer benutzt und dadurch an Dungstoffen angereichert. Auch der Zucker kann aus dem Abwasser wiedergewonnen werden. Für die Verarbeitung von 1400 cbm Abwasser sind nöthig: einmalige Ausgaben 13300 M., tägliche Betriebskosten 75 M. Dagegen gewinnt man 560 Ctr. Schlammdünger im Werthe von 168 M. und mindestens 3 Ctr. Zucker im Werthe von 60 M. Durch Anlage besonders konstruirter Absatzbassins ist es möglich, täglich 5000 cbm Abwasser zu reinigen und den Schlamm schnell in fester abstichbarer Form zu erhalten. Wesentlich ist bei allen Fällungsmethoden die baldige Beseitigung des Schlammes, da er sonst in Gährung übergeht und mephitische Gerüche aushaucht.

In der Zuckerfabrik zu Frellstedt werden nach M. Philip (Elektrochem. Zeitschr. 1. 61) die Abflüsse unter beständigem Zusatze von Kalkmilch der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Durch diese Behandlung sollen folgende Vortheile erzielt werden: Beschleunigung der Oxydation übelriechender Verbindungen, Niederschlagen einer grösseren Menge organischer Kalksalze, schneller Absatz des Niederschlags, Verhinderung der Algenbildung und ausserordentliche Haltbarkeit des gereinigten Wassers.

E. Hanuise (Chem.-Z. 20. 291) hat bei der Filtration durch Torf die besten Resultate erhalten.

A. Müller will die Thatsache, dass bei der Berieselung und der Selbstreinigung der Flüsse die Zersetzung der organischen Stoffe durch Mikroorganismen erfolgt, so verwerthen, dass er, nachdem in den Wässern die günstigsten chemischen und physikalischen Vorbedingungen durch Verdünnung, Neutralisation, Abkühlung oder Erwärmung hergestellt sind, die gewünschten Fermente darin ansiedelt, sie zweckmässig ernährt und von der Umgebung durch passende Einschliessung und Bedeckung der Abwässer isolirt. Die Gährungs- und Fäulnissgase werden durch Bodenabsorption beseitigt. Rothe-Roeckner saugt das mit Kalkmilch oder sonstigen Fällungsmitteln versetzte Abwasser in ruhiger Bewegung und gleichmässiger Vertheilung von unten nach oben durch einen Cylinder, wobei sich der Schlamm absetzt, der erst auf einen Jalousietrichter, dann in eine Vertiefung des unterhalb des Cylinders liegenden Brunnens fällt und von dort nach einem drainirten Bassin gehoben wird, wo er vollständig austrocknet. Das Wasser wird bis auf einen geringen Bodensatz, in dem keine Bakterien nachweisbar sind,

klar. Die suspendirten Stoffe, gelöster Ammoniak und gelöste Phosphorsäure, werden bis auf Spuren entfernt.

Die Reinigungsverfahren von Süvern, Schrader und Riehm haben keine Bedeutung erlangt.

Durch Düngung mit Osmosewasser wurde die Qualität der Rüben verschlechtert. F. Strohmer will mit dem Osmosewasser Kohlenasche anrühren, Neubert verdicken und Torfmull damit tränken. Der so erhaltene Dünger ist nach L. Kuntze dem Chilisalpeter überlegen.

Die Abfalllauge der Melasseentzuckerung will L. Sternberg (D. R. P. 78442) durch Coks, Knochenkohle und andere poröse Stoffe aufsaugen und calciniren. Der Glührückstand wird nochmals zum Aufsaugen der Laugen benutzt. Nach seiner Anreicherung gewinnt man daraus Ammoniak durch Glühen im Wasserdampfstrome. H. und W. Pataky (D. R. P. 86400) erhitzen die Ablauge der Melasseverarbeitung mit Thonerde zur schwachen Rothglut behufs Gewinnung von Ammoniak und Alkalialuminat. L. Sternberg (Am. Pat. 557166) leitet die beim Erhitzen obiger Mischung entstehenden Gase, die organische Stickstoffverbindungen enthalten, zur Ueberführung in Ammoniak über glühendes Aluminat.

7. Abwässer aus Bierbrauereien und Brennereien.

Die Zusammensetzung der Abwässer ist sehr schwankend. Im Allgemeinen sind sie dadurch charakterisirt, dass sie leicht lösliche Stickstoffverbindungen neben Hefezellen und Fäulnisspilzen enthalten. Da sie mit viel reinem Wasser gemischt zum Abfluss gelangen, macht sich ihre schlechte Natur meist nicht zu unangenehm bemerkbar.

Die schädlichen Wirkungen sind die im allgemeinen Theile erörterten.

Die Reinigung kann erfolgen durch Berieselung, durch Kalkmilch mit oder ohne Zusatz von Eisenvitriol und Ammoniak, und mit oder ohne nachfolgende aufsteigende Filtration oder Berieselung nach dem Elsasser-schen, Nahnsen-Müller'schen und Rothe-Roeckner'schen Verfahren. G. Giegold jr. (D. R. P. 60372) leitet durch das Hefewaschwasser einen kräftigen elektrischen Strom von Dynamomaschinen mittelst Kabel, die in Drahtbüschel endigen. Der Niederschlag soll ein gutes Dungmittel sein.

Die Abwässer aus Branntweinbrennereien haben Aehnlichkeit mit denen aus Brauereien und dienen vortheilhaft zur Berieselung. Die Kochwässer von den Kartoffeln enthalten ausserdem Solanin.

8. Abwässer aus Fett- und Oelfabriken

enthalten ausser fäulnissfähigen stickstoffhaltigen organischen Substanzen Reste der Reinigungsmittel, wie Schwefelsäure und Zinkchlorid.

9. Abgänge aus Leimsiedereien.

Zusammensetzung. Das Macerationswasser der Lederleimfabriken führt ausser thierischen Stoffen (bis 1,50 %) Kalk, propion-, butter- und baldriansaures Calcium mit sich.

Das Kochwasser der Knochenleimfabriken enthält Ammoniumsulfid und -karbonat, Leim, seifenartige Verbindungen und etwas gelöstes Calciumphosphat. Wenig fäulnissfähig ist das Abwasser aus Fabriken, welche die Knochen vorher mit Benzin entfetten.

Verwendung finden beide Abwässer vortheilhaft zur Düngung, die Leimbrühe auch zur Superphosphatfabrikation oder als Schweinefutter.

Gereinigt können sie durch Berieselung oder durch Fällungsmittel, wie das Müller-Nahnsen'sche, werden.

10. Abgänge aus Gerbereien.

Zusammensetzung. Die Abwässer enthalten faulende organische Stoffe, ausserdem die aus Weissgerbereien Arsen und Schwefelverbindungen. Ist in den Aeschern abgenutzter Gaskalk verwendet worden, so führen sie auch die Bestandtheile des letzteren mit sich. Milzbrandkeime werden leicht durch Gerbereiabwässer übertragen, da die gewöhnlichen Aescherbrühen den pathogenen Mikroorganismen nicht schaden.

Verwendung können die thierischen Abfälle als Dünger finden, doch empfiehlt es sich, sie frisch zu kaufen und zu kompostiren oder mit Stallmist oder Gerberlohe zu mischen.

Die Schädlichkeit des Arsens ist bereits oben erörtert, ebenso die des Kalks. Gerbsäure wirkt erst in 10 ‰iger Lösung, die in der Praxis kaum vorkommen dürfte, tödtlich auf Fische.

Reinigung. Die Einweichwässer können zum Anfeuchten bei Verarbeitung der Lohabgänge auf Lohkuchen dienen. Die Kalkwässer sind zu klären, die faulen Aescher zu desinfiziren und zu klären, die Lohbrühen mit Kalk zu fällen oder durch Sand zu filtriren und in geschlossenen Röhren abzulassen. Die arsenhaltigen Abwässer vom Schwödeln müssen mit Eisenvitriol und Kalk gefällt und geklärt werden. K. und Th. Möller (D. R. P. 10642) fällen Schwefelarsen und Calciumkarbonat durch kohlensäurehaltige Verbrennungsgase oder Schwefelarsen durch Salzsäure. Die Säure wird durch Kalk neutralisirt, überschüssiger Kalk durch Kohlensäure entfernt, wobei sich auch organische Stoffe und Arsen ausscheiden. Der entwickelte Schwefelwasserstoff dient zur Herstellung von Calciumsulfhydrat. Wässer, die arsenige und Arsensäure enthalten, werden mit Calciumsulfhydrat oder Lauge von Sodarückständen versetzt und wie vor behandelt.

11. Abgänge aus Schlachthäusern.

Zusammensetzung. Ausser Knochen, Haut, Hörnern und Fett bestehen die Abgänge aus dem breiigen Inhalte der Eingeweide und aus Blut. Sie können auch Milzbrandsporen enthalten.

Schädlichkeit. Die breiigen und flüssigen Abgänge faulen leicht und bedingen dann die im allgemeinen Theile erörterten Schädlichkeiten.

Reinigung und Verwendung. Aus sämmtlichen Abgängen kann man durch Eintrocknen Dünger gewinnen oder durch Kochen mit gespannten Dämpfen das Fett ausziehen. A. v. Podewils (Chem.-Z. 18. 102) vereinigt beide Fabrikationen in einem Apparate, der gleichzeitig noch das Pulverisiren des Düngers übernimmt. Mit solchen Apparaten, die u. a. auch von F. Otte (D. R. P. 81493) angegeben sind, arbeitet die Augsburgische Fabrik, die Abdeckereien in Hamburg und München und das Schlachthaus in Barmen.

Das Blut findet eingetrocknet, als sogen. Blutmehl, als Dünger Verwendung; er enthält 9 bis 12 % Wasser, 11,5 bis 14,5 % Stickstoff, 1 bis 2 % Phosphorsäure, 0,5 bis 1 % Kali. Oder es wird aus ihm Blutalbumin hergestellt. A. Müller kompostirt mit Kalk und

Torfmull. Die Fäulniss wird durch Zusatz von schwefliger Säure oder Bisulfiten verhindert. Durch Eintrocknen mit Kleie etc. können Futtermittel erhalten werden.

R. Giebermann (Amer. P. 445055) will das Glutin durch allmäliges Erhitzen und Zusatz eines Thonerdesalzes entfernen. Die Wirkung des Müller-Nahnsen'schen Reinigungsverfahrens (D.R.P. 31864) auf die Abwässer des Schlachthauses zu Waldenburg i. Schl. zeigt folgende, uns von der chemischen Fabrik F. A. Robert Müller & Co. in Schönebeck a. E. mitgetheilte Tabelle. J. König fand in 1 l:

	Aussehen	Geruch	Reaktion	Suspend. Stoffe			Gelöste Stoffe								
				Unorganische	Organische	Darin Stickstoff	Unorganische (Glührückstand)	Organische (Glühverlust)	Darin Stickstoff	Zur Oxydation erforderlich. Sauerstoff		Kalk	Magnesia	Chlor	Schwefelsäure
										in alkal. Lösung	in saurer Lösung				
				mg											
Ungereinigt	Blutigroth und stark weisslich trübe	Nach Schlachtabgängen	Neutral	475,0	697,5	75,5	577,5	757,5	135,3	179,2	204,8	105,0	57,6	106,5	271,0
Gereinigt	Hell und bis auf einzelne Flocken klar	Keinen	do.	Spur	Spur	—	95,0	45,0	21,5	16,8	16,8	24,0	18,5	35,5	34,3

F. Fischer bemängelt die Ergebnisse der Untersuchung (Ztschr. f. angew. Ch. **1890**. 55 u. 64).

M. Friedrich & Co. fällen die Abwässer mit einem sauren Präparate (Karbolsäure, Eisenchlorid, Eisenvitriol und Wasser), das aber nicht klärend wirkt, oder mit einem alkalischen (Karbolsäure, Thonerdehydrat, Eisenoxydhydrat, Kalk und Wasser), das fällt und klärt oder mit beiden zusammen. Die Schmutzstoffe werden abgeschieden in einer Doppelgrube mit Schlammfilter und Kastenfilterbatterie bei periodischem Abflusse, in einer Doppelgrube mit je einem Schlammfilter und Nachfiltration nebst Schlammbassin oder in einer Anlage mit Schlammfilter und Heberklärung bei umstellbarer Stromvertheilung und kontinuirlichem, selbstregulirendem Abflusse nebst Schlammbassin.

In dem Schlachthause von J. J. Athinson in Collingwood bei Liverpool werden sämmtliche Abfälle zur Schweinefütterung verwendet; der feste Dünger geht in die Nachbarschaft; mit den Spülwässern wird berieselt.

B. Städtische Abfallstoffe.

Art und Menge der Abfallstoffe. Zu den städtischen Abfallstoffen sind zu zählen: menschliche und thierische Exkremente und Kadaver, Haus- und Strassenschmutz.

Eine Person liefert im Jahre durchschnittlich etwa 0,50 cbm Exkremente oder nach Pettenkofer 34 kg Koth und 428 kg Harn. Bei Thieren kommen zu den Exkrementen die Streuabfälle hinzu. An

beiden produzirt ein Stück Grossvieh jährlich rund 14,5 cbm. Die Mengen der Exkremente bei den verschiedenen Thieren sind ungefähr proportional dem Körpergewichte.

Pflanzliche Ueberreste werden mit dem Strassenkehricht beseitigt. Die Abgänge aus Schlachthäusern machen etwa 10 % der Schmutzstoffe des betreffenden Gebietes aus. Menschliche Kadaver können namentlich zur Zeit von Infektionskrankheiten und ganz besonders in Kriegsfällen zur gesundheitsschädlichen Verunreinigung von Boden, Wasser und Luft beitragen.

Der Hausschmutz besteht aus festen Abfallstoffen (Asche und Kehricht oder Müll) und den verschiedensten Schmutzwässern. Die ersteren betragen im grossen Durchschnitt auf Kopf und Jahr etwa 0,25 cbm (125 bis 150 kg), die letzteren 50 cbm.

Die Menge des Strassenschmutzes schwankt stark, je nach dem Strassenmateriale, der Witterung und der Stärke des Verkehrs. Im Durchschnitt nimmt Brix an, dass unter gewöhnlichen Verhältnissen eine Stadt auf den Kopf und das Jahr gerechnet rund 80 kg Strassenschmutz nach Abzug des sehr wechselnden Wassergehalts erzeugt.

In annähernden Durchschnittszahlen kommen auf den Kopf und das Jahr die in nachstehender Tabelle [1]) zusammengestellten hauptsächlichsten städtischen Abfälle:

	Abfallstoffe	Kilogramm feste Abfallstoffe in wasserfreiem Zustande auf 1 Kopf und Jahr gerechnet					Bemerkungen
		Gelöst	Suspendirt	Organisch	Anorganisch	Insgesammt	
1.	Durch die Verstorbenen	—	—	0,3—0,4	0,5	0,8—0,9	Bei Sterblichkeiten von 25—30 %
2.	Menschliche Exkremente (Urin u. Koth)	—	—	27,7	6,6	34,3	In 13—14 Mal so viel Wasser
3.	Kanalwasser ohne Exkremente an regenfreien Tagen	40	15	10[2]) 7,5[3]) 17,5	30[2]) 7,5[3]) 37,5	55	In 650—1400 Mal so viel Wasser
4.	Hauskehricht	—	—	30	80	110	Hierzu 16—20 kg Wasser. Spez. Gew. einschl. des Wassergehalts 0,5—0,6
5.	Strassenkehricht	—	—	25	55	80	Hierzu 13—100 kg durchschnittl. Wasser je nach Witterung. Spez. Gew. 0,8—1,3
	Summe von 2—5 einschliesslich	–	—	100,2	179,1	279,3	

[1]) Die Bekämpfung der Infektionskrankheiten. Hygienischer Theil von Oberingenieur Brix, Professor Dr. Pfuhl und Hafenarzt Dr. Nocht. Herausgegeben von Stabsarzt Professor Dr. Behring. (Leipzig, Georg Thieme. 1894. S. 120.)

[2]) Gelöst.

[3]) Suspendirt.

Zusammensetzung. Die menschlichen Exkremente haben nach E. Heiden im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile	Es sind enthalten in 100 Thln.		Zusammen
	Koth	Harn	
Wasser	77,2	94,75	93,0
Trockensubstanz	22,8	5,25	7,0
und zwar:			
Organische Substanz	19,4	4,2	5,7
darin:			
Stickstoff	1,6	1,0	1,1
Mineralische Substanz	3,4	1,05	1,3
darin:			
Phosphorsäure	1,23	0,15	0,26
Kali	0,55	0,18	0,22

In 1000 kg Brüsseler Hausmüll fand Th. Weyl:

Wasser	130 kg
Organische Stoffe	235
darin Stickstoff	3,4
Anorganische Stoffe	635
darin Phosphorsäure	3,7
und Kali	0,64

Schädlichkeit. Dichten felsigen Untergrund ausgenommen, nimmt der Boden die Schmutzstoffe auf und zwar je nach seiner Beschaffenheit in grösserer oder geringerer Menge. In lockerem, namentlich auch kalkhaltigem Boden werden die organischen Stoffe zu Kohlensäure, Wasser und Salpetersäure oxydirt. Diese reinigende Wirkung des Bodens hört natürlich bei grossen Mengen der Abwässer auf; an Stelle der Verwesung tritt Fäulniss, an Stelle der Oxydation eine Reduktion, durch die u. a. Schwefelwasserstoff und salpetrige Säure entstehen. Beide Zersetzungsvorgänge beruhen auf der Thätigkeit von Mikroorganismen. Die Fäulnissprodukte gelangen durch Regen- oder Grundwasser aus dem Boden in das Brunnenwasser und verunreingen die Bodenluft.

Die Verunreinigung der Flüsse durch städtische Abwässer hängt ab von dem Verhältniss der Massen des Abwassers zu den der natürlichen Wasserläufe, von der Geschwindigkeit der letzteren und von der Temperatur. Ist das erste klein, die zweite gross und die dritte niedrig, so findet eine kaum merkliche Verunreinigung statt. Ausserdem erleiden die organischen Stoffe und das Ammoniak im Wasser unter Vermittelung von Mikroben Oxydation, wodurch eine Selbstreinigung der Flüsse eintritt. Als fernere Ursache einer solchen stellte H. J. van't Hoff (Zentralbl. Bakt. **18.** 265) bei der Maas vor Rotterdam die Ruhepause zwischen Flut- und Ebbeströmung fest. H. Kaemmerer und H. Schlegel (Forschungsber. Lebensm. **2.** 171) fanden, dass die Pegnitz unterhalb Nürnbergs 118 % mehr an suspendirten Stoffen, 50 % an Chlor und 18,8 % mehr an Salpetersäure als oberhalb der Stadt enthielt.

Natürlich wird auch die Luft durch städtische Abgänge verunreinigt.

In Betreff der Schädlichkeit gilt das im allgemeinen Theil Gesagte. Nach einem Beschlusse der englischen Parlamentskommission soll keine Flüssigkeit in öffentliche Wasserläufe abgelassen werden, die im Liter mehr als 0,03 g suspendirte anorganische oder 0,01 organische Stoffe oder 0,02 organischen Kohlenstoff oder 0,003 g organischen Stickstoff enthält.

Die Reinigung kann durch Zusatz chemisch wirkender Stoffe, durch mechanisch wirkende Apparate, durch Berieselung, durch Filtration und durch Einwirkung der Elektrizität erfolgen.

1. Fällungsmethoden.

Die Fällungsmethoden beruhen darauf, dass die zugesetzten Chemikalien mit den Schmutzstoffen unlösliche Niederschläge bilden oder sich unter einander zu unlöslichen Verbindungen umsetzen, die zu Boden fallen und die Verunreinigungen mechanisch mit niederreissen. Es werden im Allgemeinen Kalk, Aluminiumsalze, Eisensalze, Manganate oder Phosphate, oder noch häufiger Gemenge mehrerer dieser Fällungsmittel angewendet. Um das Fällungsmittel dem Abwasser in bestimmtem Verhältnisse zuzuführen, hat H. Stier Vorrichtungen angegeben (D. R. P. 59 884 und 59 950).

a) Kalk wirkt dadurch, dass aus dem löslichen Calciumbikarbonat des Wassers unlösliches Calciumkarbonat gebildet wird. Er wurde schon 1855 von Wickstead benutzt. In Bradford geschieht die Mischung mit dünner Kalkmilch (auf 1000 cbm Schmutzwasser 200 bis 220 kg Kalk) in stark geneigten und pyramidal verengten Gerinnen mit Vertheilungsklötzchen. Das durch Absetzenlassen geklärte Wasser geht noch durch Coksfilter. Die Schlammflüssigkeit der Klärbehälter gelangt in Teiche, wo sie eintrocknet. Die Schlämme aus den Stromgerinnen mit 0,77 % Stickstoff, 1,21 % Calciumphosphat und 0,82 % Kaliumchlorid und der einen Winter gelagerte Schlamm der Teiche mit 0,67 % Stickstoff, 3,34 % Calciumphosphat und 0,77 % Kaliumchlorid dienen als Dünger. Für 100 kg dürften aber nicht mehr als 0,1 M. bezahlt werden. Der Betrieb kostet 2,0 bis 2,22 M. pro cbm und Jahr. Die Bakterien werden nach den Untersuchungen Proskauer's nur durch eine lange Einwirkung des Kalkes getödtet, so dass die von verschiedenen Autoren, z. B. von K. und Th. Möller (D. R. P. 7014), empfohlene Fällung des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure mindestens ihre zwei Seiten hat [1]). Vortheilhafter wird vielleicht das kalkhaltige Wasser mit Luft durchgepeitscht, wodurch Fäulnissprodukte oxydirt werden. So arbeitet z. B. F. Landgraf (D. R. P. 58 525). Auch in Wiesbaden wird nach dem Behandeln mit Kalkmilch ein kräftiger Luftstrom durch das Wasser geblasen. Dasselbe geschieht am Ausflusse. Die ganze Anlage hat vor den Mischräumen Siebe und Sandfang, hinter ihnen vier Vorkammern, die 3,7 m tief sind und lothrecht durchflossen werden und drei Klärbecken von je 30 m Länge, 10 m Breite und 2,3 m mittlerer Tiefe, die wagerecht durchflossen werden. Bei täglich 7500 cbm

[1]) Das Ablassen von stark kalkhaltigem Wasser in die Flüsse ist auch nicht unbedenklich.

Kanalwasser in trockenen Zeiten betragen die Gesammtausgaben bei 60000 Einwohnern 47000 M. im Jahre. B. Kohlmann (Forschungsber. Lebensm., Hyg. etc. 3. 183) gibt dem Kalkwasser vor der Kalkmilch den Vorzug, weil bei Verwendung letzterer grosse Kalkverluste einträten und die Klärung doch unvollständig sei.

b) Die Thonerdesalze verbinden sich mit den Eiweissstoffen; durch Zersetzung dieser Produkte wird Ammoniak gebunden, die gebildete Thonerde vereinigt sich mit sehr vielen organischen Stoffen. Aluminiumsulfat wird in Asnières und in Stroud angewendet; an letzterem Orte filtrirt man nachher noch durch Cokes. Der als Fällungsmittel empfohlene Chloralum ist nichts weiter als sehr unreines Aluminiumchlorid.

c) Eisenchlorid wirkt nach Hofmann und Frankland ähnlich wie die Thonerdesalze, ausserdem spielt das Eisenoxyd durch Reduktion und folgende Oxydation an der Luft etc. eine Rolle als Sauerstoffüberträger, wodurch Verwesung erfolgt. Für 1 cbm Wasser sollen 67 ccm Eisenchloridlösung von 1,45 spez. Gew. genügen. A. und P. Buisine empfehlen Ferrisulfat, das durch Behandeln von gerösteten Pyriten mit Schwefelsäure billig herzustellen ist. Die in Grimonpont erhaltenen Resultate sind sehr zufriedenstellend.

d) W. E. Adeney (Engl. P. 18936, 1890) will die durch einen Absatzbehälter gegangenen Abwässer neutral oder schwach alkalisch machen und dann mit Manganat oder Permanganat mischen. Die Gährung des Schlammes soll durch Zusatz von Manganoxydhydrat verhindert werden (Engl. P. 10929, 1891).

e) Die sauren Phosphate werden in unlösliche neutrale Phosphate übergeführt und reissen dabei die suspendirten Stoffe mechanisch, einige gelöste chemisch mit sich nieder. Blanchard, Bang und Provost und Scott verwenden saures Magnesiumphosphat. In Berlin bewährte sich ein Thonerdesuperphosphat bei Versuchen im Kleinen.

Durand & Co. (D. R. P. 72052) verwenden Kalk und Natriumkarbonat. Fulda fällt mit Kalk und Glaubersalz. Süvern (D. R. P. 15392) löscht 100 Thle. Kalk mit 300 Thln. Wasser, trägt in den heissen Brei 8 Thle. Theer und 33 Thle. Magnesiumchlorid ein und bringt durch Wasserzusatz das Volumen auf 1000. Für 1000 Thle. Kanalwasser sollen 10 Thle. der Mischung genügen. Das Verfahren wirkt im Kleinen ziemlich günstig, ist aber für grosse Verhältnisse zu theuer. Beachtenswerth dürfte der Vorschlag H. Oppermann's sein, Kalk in Verbindung mit Magnesiumkarbonat anzuwenden (s. oben unter Zuckerfabrikabwässern). Die Wirkung des von demselben Erfinder vorgeschlagenen Zusatzes von ozonisirtem Dolomit ist wohl nichts mehr als eine Fabel. In Frankfurt a. M. erfolgt die Klärung mechanisch, wird aber befördert durch Zusatz von Aluminiumsulfat und Kalk. Sie soll 1 M. pro Kopf der Bevölkerung kosten. Auch in Dortmund wird mit Kalk und Aluminiumsulfat gefällt. Die monatliche Reinigung von 11000 cbm täglichem Abwasser kostet nach R. Reichling 2700 M. In Essen wird nach dem Zusatze von Kalk und Aluminiumsulfat das Wasser im Röckner-Rothe'schen Apparate geklärt. Die jährlichen Kosten betragen für 68000 Einwohner 42058 M. L. Archbutt und R. M. Deeley mengen die Abwässer mit altem Schlamme und einer siedenden Mischung von Kalk, Natriumkarbonat und wenig Aluminium-

und Eisensulfat mit Wasser. Fr. Krupp versetzt das durch einen Schlammfang gegangene Wasser mit Kalkmilch, lässt den Niederschlag sich absetzen und rührt dann mit Eisenvitriollösung durch. Es fallen Eisenoxydulhydrat und Gyps, welche die Trübungen mit niederreissen. Durch einen einfachen Apparat werden die im Wasser schwimmenden Flocken zurückgehalten, so dass es klar abfliesst, nachdem es noch mit Luftsauerstoff gemischt ist. Die Kläranlage, die nur für Hauswasser eingerichtet ist, verursacht geringe Betriebskosten und erfordert für das Kubikmeter Wasser für etwa 0,9 Pfg. Chemikalien.

Holden fällt mit Kalk, Eisenvitriol und Kohlenstaub. In Northampton wird das Wasser mit Kalkmilch und Eisenchlorürchlorid versetzt und dann durch Eisenerz filtrirt. Ebensowenig erfolgreich wie dieses Verfahren ist jedenfalls die von E. Sostmann vorgeschlagene Fällung mit Kalk und Eisenchlorür und die C. H. Harvey patentirte (Engl. P. 6994, 1889) mit Kalk (oder Erdalkali oder Alkalirückständen) und Eisenchlorid oder einem anderen Ferrisalze. In Hawick werden Haus-, Küchen- und Stallwirthschaftswässer im Gemenge mit Abwässern aus Färbereien, Gerbereien und Tuchfabriken erst durch ein Sieb und in Absatzkästen theilweise geklärt und dann mit Kalkmilch durchgerührt, deren Wirkung durch die in den Abwässern enthaltenen Aluminium- und Eisensalze unterstützt wird. Nach dem Klären in Teichen fliesst das Wasser ab. Der Schlamm wird im Gemisch mit häuslichen, Kloset- und Strassenabfällen als Dünger verkauft. Für täglich 14 bis 18stündigen Betrieb, wobei 5600 cbm Abwasser gereinigt werden, belaufen sich die Kosten auf 220 bis 240 M. wöchentlich. W. Bruch (D. R. P. 79486) bewerkstelligt vor der Fällung mit überschüssigem Kalk erst eine Vorklärung durch Zusatz von Schlammasche. Der Niederschlag soll durch Glühen und abermalige Verwendung zuletzt so phosphorsäurereich werden, dass er als Düngemittel verwendet werden kann. H. Wollheim (Engl. P. 15321, 1888) will Kloaken- und Abfallwässer mit Kalk und Trimethylamin behandeln. An die Stelle des letzteren kann wohl ebensogut gewöhnliche Heringslake treten. Lenk setzt den Abwässern Aluminiumsulfat, Zinkchlorid, Eisenchlorid und Soda zu, Manning Alaun, Thierkohle, Soda und Gyps.

Nach dem ABC-Prozess[1]) von Sillar & Wiger verwendete man in England vielfach eine Mischung aus 600 Thln. Alaun, 1 Thl. Blut, 1000 Thln. Thon, 5 Thln. Magnesia, 10 Thln. Kaliummanganat, 25 Thln. gebranntem Thone, 20 Thln. Holzkohle, 15 Thln. Thierkohle und 2 Thln. Dolomit. Auch ein Gemenge aus Aluminiumsulfat, Ferrosulfat, Calciumsulfat und Thonerde wurde noch zugesetzt. Fr. Maxwell Lyte will durch Anwendung von Aluminiumsulfat und Natriumaluminat, die sich zu Thonerdehydrat und Natriumsulfat umsetzen, vermeiden, dass das gereinigte Wasser einen grossen Kalkgehalt und eine grosse Härte annimmt. Der Ersatz des Kalkes durch Natriumaluminat hat ausser dem eben angegebenen den Vortheil, dass mehr organischer Stickstoff gefällt wird. Doch setzt sich der Niederschlag ziemlich schwer ab, und dürfte das Verfahren im Allgemeinen zu theuer werden.

P. Beuster (D. R. P. 55149) fällt mit Eisenchlorür, Natriumsulfid

---

[1]) So genannt nach den Anfangsbuchstaben der englischen Namen für die drei ersten Bestandtheile des Fällungsmittels: alum, blood, clay.

und Magnesia. Durch die Oxydation des gebildeten Eisensulfürs und -hydroxyduls soll Sauerstoff aus der Luft angesaugt werden. C. A. Burghardt (Engl. P. 14801, 1893) setzt ein Gemisch aus Eisenchlorid und Natriumsulfat oder Aluminiumsulfat, Eisenchlorid und Eisensulfat, dem noch Natriumsulfat beigemengt werden kann, zu. C. Liesenberg (D. R. P. 37882) verwendet ein Erdalkalihydrat oder -chlorid und Alkaliferrit oder -ferritaluminat. Degener vermischt das Kanalwasser erst mit fein zerstossenem und gemahlenem Torfbrei, dann mit einem Eisensalz und treibt es schliesslich langsam durch einen Röckner-Rotheschen Klärthurm. Der in Filterpressen vom Wasser befreite Schlamm wird desinficirt. Aus ihm kann Fett und Harz und durch Verkokung Ammoniak, Heizgas und phosphorarmer Coks gewonnen werden. Das vom Schlamm abfliessende Wasser kann nach der Desinfection durch Kalk, die besonders zur Zeit von Epidemien nothwendig ist, zur Berieselung verwendet oder in die Flussläufe abgelassen werden. O. Schmidt (D. R. P. 87417) behandelt vor dem Zusatze der Eisen-, Aluminium- oder Magnesiumsalze mit nass sehr fein gemahlener Braunkohle. Der Schlamm wird (D. R. P. 92238) von Fetten und Seifen durch Extraktion befreit und im Gemisch mit den Endlaugen der Melassespiritus- oder Melasseentzuckerungsfabrikation verkokt, wodurch neben Gas Stickstoff in Form von Ammoniakwasser gewonnen wird.

Ph. Boisserand (D. R. P. 93470) versetzt mit Erdmetallpermanganaten und filtrirt dann durch Mangansuperoxyd (Weldonschlamm). Braunstein allein zur Oxydation zu verwenden, wie Candy (Engl. P. 15391, 1891) vorschlägt, dürfte kaum Aussicht auf Erfolg haben. A. Donalt Graham mischt Braunstein mit fein vertheiltem Pyrit, setzt auf 1 Thl. Braunstein 5 Thle. Thon zu, erhitzt in Muffelöfen, bis alles Mangan und ein Theil des Eisens in Sulfat verwandelt ist und lässt nach dem Besprengen mit Wasser längere Zeit liegen. Unter Umständen wird noch etwas Thon oder Holzkohle und Kalk zugegeben. Der Reinigungsschlamm erwärmt sich von selbst auf etwa 80° und wird zur Regenerirung mit Pyrit erhitzt, wobei alle organischen Stoffe oxydirt werden. Das gereinigte Wasser ist klar und geruchlos und sehr beständig. 1 l des Fällungsmittels kostet etwa 16 S., die Regeneration von 1 l Schlamm 8 bis 9 S.

Forbes und A. P. Price fällen mit einem durch Salz- oder Schwefelsäure aufgeschlossenen natürlichen Aluminiumphosphat und klären weiter mit Kalk. Die Ausfällung des Ammoniaks mit saurem Calciumphosphat, Kalk und Magnesiumsalz nach Prange & Witthread (Engl. P. vom 6. Februar 1872) gelingt nicht. Schwarzkopf setzt Kalkmilch, Magnesiumsulfatlösung, eine Lösung von Lahnphosphat und Magnesiumchloridlösung zu, klärt und filtrirt durch Torf. Nach B. Proskauer beeinträchtigen die drei letzten Chemikalien die Wirkung des Kalks und verschlechtert die Torffiltration das geklärte Wasser. C. Liesenberg und F. Staudinger (D. R. P. 55281) verwenden eine Lösung von Phosphaten in schwefliger Säure (s. vorher), Wolff eine Lösung von phosphorsäurehaltiger Schlacke.

Eine schnelle Abscheidung des Niederschlages, jedenfalls in Folge der Bildung eines spezifisch-schweren Kalkthonerdesilikats, erfolgt bei Fällung mit dem Nahnsen-Müller'schen Mittel, das jetzt vielfach verwendet wird. Nach einem uns von den Patentinhabern F. A. Robert

Müller & Co. überlassenen Berichte des Bauamts der Stadt Halle a. S. ist die Einrichtung der dortigen Klärstation, die seit September 1886 mit einer kleinen Unterbrechung zur vollständigen Zufriedenheit arbeitet, folgende: In einem Vorbrunnen werden zunächst die gröberen Stoffe, wie Sand und kleines Gerölle abgelagert, dann fliessen die Abwässer durch ein doppeltheiliges Zuflussgerinne nach dem automatischen patentirten Regulirapparat, der das Messen des zuströmenden Wassers und die Beimengung des Fällungsmittels in konstantem Verhältnisse zu der Menge des ungereinigten Wassers ermöglicht. Die Einrichtung des Apparates ist folgende: An zwei Wellen befinden sich je vier Kästen. Nach Füllung eines solchen dreht sich die Welle um 90° und bewirkt gleichzeitig den Ausguss der an derselben Achse befindlichen Schöpfbecher, von denen der eine Kalkmilch, der andere eine Mischung von Aluminiumsulfat und Kieselsäurehydrat enthält. Nach Zumischung der Chemikalien werden die Wässer durch Siebe von beigemengten Stoffen, wie Holz und Stroh, befreit, treten dann in den ersten 7½ m tiefen Klärbrunnen von 4 m Durchmesser 2½ m über dem Boden ein, setzen ihre Schlammmassen ab, steigen nach oben, fliessen über die Ränder und machen in einem zweiten Brunnen denselben mechanischen Reinigungsprozess noch einmal durch. Die Schlammmassen werden mit einer durch einen Gasmotor getriebenen Plungerpumpe in eine Filterpresse gedrückt, während das geklärte Wasser aus dem zweiten Brunnen abfliesst. Der Regulirapparat und der Mischungsraum sind durch ein aus Eisenblech und Glas bestehendes Gehäuse möglichst luftdicht abgeschlossen, um den Austritt von Gasen zu verhüten. Letztere werden in einem Ofen, der ausserdem mit den Klärbrunnen durch Ventilationsrohre verbunden ist, verbrannt. Die Reinigungsstation ist für eine tägliche Abwassermenge bis zu 3000 cbm eingerichtet und kostete in der Anlage 35000 M. Die täglichen Betriebskosten betragen 18 M., so dass auf Kopf und Jahr 0,66 M. und einschliesslich Verzinsung und Amortisation 0,83 M. kommen. Die gepressten Rückstände, durchschnittlich täglich 20 Ctr., haben einen Werth von 0,40 M. pro Centner. Nach Nahnsen erhält man durch gleichzeitige Anwendung des obigen Thonpräparats und von Thomasschlacke eine stärker fällende Wirkung. Auch M. v. Maltzan (D. R. P. 39117) empfiehlt Thomasschlacke, die nach Frank durch Behandeln mit Chlormagnesium gelockert werden soll. H. Collet will die gelatinösen und eiweissartigen Stoffe durch ein Gemenge aus oxydirtem Pyrit und Zinksulfat oder Thon, Schwefelsäure, Ferrisulfat und event. Braunstein einerseits und von Kieselfluorwasserstoff andererseits oder durch Zink, bezw. Eisensulfat, Schwefelsäure und Wasserglas koaguliren und mit den suspendirten festen Stoffen als Schaum an der Oberfläche abscheiden. Die saure Flüssigkeit wird mit Kalk neutralisirt und aus ihr der in Form von Ammonsalzen enthaltene Stickstoff durch Dolomit oder Kieserit gefällt. Grimshaw (Engl. P. 19157, 1891) setzt erst noch zu coagulirende Stoffe zu, wie Abfälle von Leimfabriken oder Lösungen gallertartiger Algen.

Ein längere Zeit haltbares und wirksames Produkt zur Wasserreinigung stellt A. Schröder (D. R. P. 91231) dadurch her, dass er Magnesia mit einer konzentrirten, event. durch Schmelzen von Krystallsoda erhaltenen Lösung von Natriumkarbonat versetzt und trocknet.

Das Verfahren von Fr. Hulwa ist schon vorher besprochen

worden (s. Zuckerfabrik- und Färbereiabwässer). Es erwies sich in verschiedenen Ortschaften als leistungsfähig. E. Bohlig und O. Heyne wollen eine Abwasserreinigung und eine Entfärbung von Flüssigkeiten durch Magnesiakohle erreichen, die (D. R. P. 39566) durch Benetzen von Sägespähnen mit Magnesiumchlorid und Erhitzen unter Luftabschluss hergestellt wird.

Praktisch aussichtslos erscheint es, den Abwässern ausser den fällenden Mitteln antiseptische zuzuführen. Als solche nehmen Stier (D. R. P. 69631) und Lockwood (Engl. P. 19395, 1891) die Abfallschwefelsäure von der Theer- und Oelindustrie, Hope (Engl. P. 17924, 1891) Kreosotöl. Purvis (Engl. P. 18286, 1891 und 20366, 1895) will vor dem Zusatze von Kalk, Eisen-, Thonerdesalzen oder Holzkohle schweflige Säure oder Kohlensäure oder beide zusammen in das Wasser leiten.

Ob die Reinigung durch einen Gähr- und Fäulnissprozess, wie sie von W. East und A. Müller (s. vorher) vorgeschlagen wurde, bei grossen Abwassermengen durchführbar ist, bleibt abzuwarten. Jedenfalls wird ein Theil der suspendirten organischen Schlammstoffe dadurch in Lösung gebracht. Die bisher von Dibdin in London und Schweder in Gross-Lichterfelde ausgeführten Anlagen erwiesen nach J. König, E. Haselhoff und R. Grossmann (Zeitschr. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1898. 1. 171), dass bei geringen Mengen von Schmutzwässern befriedigende Ergebnisse zu erzielen sind, bei grossen Mengen aber die Anlage zu theuer und der Erfolg zweifelhaft ist. Scott-Moncrieff wollen die Abwässer aufwärts durch ein Filter aus Kies und Coks leiten, das von aëroben Mikroorganismen durchsetzt ist. O. Schmidt (D. R. P. 89944) will auf vorgereinigtes Wasser den von lebenden Pflanzen (z. B. der Wasserpest) abgeschiedenen Sauerstoff wirken lassen.

Einen Uebergang zu den mechanischen Reinigungsverfahren bildet der Vorschlag von H. Wagener und A. Müller (Engl. P. 629, 1885). Sie wollen das durch Evakuiren frei gemachte Ammoniak durch Schwefelsäure absorbiren, nachdem die suspendirten Theile aus den Abwässern durch Siebe abgeschieden sind. Aus ihnen werden die fetten Säuren und Fette extrahirt und die Faserstoffe abgeschieden. Der Rest wird in Mischung mit Kalk als Dünger verwendet oder in Generatoren mit Dampf behandelt, wodurch man Gas, Theer und Ammoniak gewinnt. Der phosphorsäurehaltige Rückstand in den Generatoren wird direkt oder nach der Behandlung mit Säure zum Düngen gebraucht.

Die Resultate, die mit einigen der erwähnten Fällungsmittel im Grossen erzielt wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Fällungsmittel eigentlich nur die suspendirten Stoffe mit Sicherheit entfernen. Von löslichen Substanzen kann nur die Phosphorsäure beseitigt, der Gesammtstickstoff etwa um $^1/_3$ vermindert, das Kali nicht gefällt werden. Zuweilen enthalten die mit überschüssigem Kalke behandelten Abwässer sogar mehr gelöste organische Substanzen, wie vor der Reinigung. Dies erklärt sich durch Ueberführung von suspendirten Stoffen in lösliche. Die Keime von Mikroorganismen werden mit niedergeschlagen und die Fäulniss, so lange noch freier Kalk vorhanden ist, verhindert. Die Wahl des Reinigungsverfahrens wird sich nach lokalen Verhältnissen richten.

Fällungsverfahren	1 l Wasser enthält:	Suspendirte Stoffe				Gelöste Stoffe													
		Gesammtmenge	Mineralstoffe	Organische Stoffe	Stickstoff darin	Gesammtmenge der gelösten Stoffe	Mineralstoffe	Organische Stoffe	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Ammoniak	Stickstoff als Nitrat und Nitrit	Gesammtstickstoff	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Chlor	Kali	Kalk
		mg				mg													
Kalkverfahren in Bradford	ungereinigt	16610,0	7560,8	9049,2	265,0	5700,0	2246,0	3454,0	81,1	—	16,5	132,9	—	—	—	—	100,0	—	246,0 als Phosphat
	gereinigt	—	57,0	—	—	872,0	766,0	106,0	1,6	—	1,4	6,0	viel	—	—	—	52,0	—	211,0
Aluminiumsulfat in Stroud	ungereinigt	130,0	151,5	278,5	—	185	—	—	—	22,89	13,30	31,52	0,44	39,70	—	—	—	—	—
	gereinigt	40,8	18,8	22,0	—	535	—	—	—	22,03	6,92	22,75	0,33	25,98	—	—	—	—	—
Kalk und Eisenvitriol (Krupp) in Essen	ungereinigt	4218,4	1539,6	2708,8	67,4	882,2	583,6	343,6	208,0	—	27,7	25,5	—	—	28,0	44,2	170,4	104,9	74,0
	gereinigt	185,6	171,2	14,4	Spur	1193,2	855,2	338,0	181,6	—	29,2	21,3	—	—	Spur	150,8	177,5	84,1	235,6
Dasselbe	ungereinigt	3083,6	1931,2	1152,4	34,9	802,1	492,4	309,7	82,0	—	13,0	26,0	—	—	26,3	32,3	149,1	52,0	88,4
	gereinigt	51,6	28,4	26,2	Spur	792,8	565,6	227,2	99,5	—	17,1	15,7	—	—	Spur	89,0	149,1	41,8	167,6
Kalk, Eisenvitriol, Kohle (Holden) in Bradford	ungereinigt	1855,5	1495	360,5	—	799	—	—	—	63,03	5,77	18,45	0,08	21,04	—	—	64,7	—	—
	gereinigt	—	—	—	—	1704	—	—	—	35,78	6,68	15,20	3,67	24,87	—	—	67,8	—	—
Kalk und Eisenchlorürchlorid in Northampton	ungereinigt	831,2	667,2	164	—	880	—	—	—	37,00	28,59	60,00	—	78,0	—	—	—	—	—
	gereinigt	9,6	9,2	0,4	—	885	—	—	—	18,45	17,79	50,00	—	58,97	—	—	—	—	—
ABC-Prozess von Sillar & Wiger in Leamington	ungereinigt	508,0	176,8	331,2	—	1257	—	—	—	66,57	19,49	99,90	—	101,76	—	—	155,0	—	—
	gereinigt	444,0	396	48,0	—	1346	—	—	—	61,30	19,29	110,17	—	110,02	—	—	153,0	—	—
ABC-Prozess von Sillar & Wiger in London	ungereinigt	181,03	1,03	180	—	673	—	—	—	36,14	18,86	54,18	—	63,48	—	—	102,3	—	—
	gereinigt	Spur	Spur	Spur	—	805	—	—	—	22,57	18,78	60,86	—	68,90	—	—	102,0	—	—
Calciumphosphat, Kalk, Magnesiumsalz Plange & Witthread) in Brüssel	ungereinigt	518,8	256,5	262,3	—	923,2	484,0	439,2	—	107,7	13,8	38,6	—	—	7,7	—	132,6	—	—
	gereinigt	57,3	42,1	15,2	—	769,2	594,1	174,8	—	69,5	8,9	41,6	—	—	Spuren	—	154,6	—	—
Aluminiumsulfat, Kieselsäure und Kalk (Nahnsen-Müller) in Halle a. S.	ungereinigt	1016,4	611,6	404,8	41,4	3376,0	2829,6	546,4	168,8	—	6,5	58,0	—	—	56,4	—	1136,0	98,8	276,8
	gereinigt	—	—	—	—	2203,2	1835,2	368,0	210,0	—	18,3	49,2	—	—	Spur	—	603,5	89,9	302,0
Dasselbe	ungereinigt	679,0	—	—	—	1912	1269	643	288	—	61,2	0,2	—	—	41,5	—	—	—	—
	gereinigt	—	—	—	—	1158	1027	131	198	—	59,5	0,4	—	—	9,2	—	—	—	—
Aluminiumsulfat, Kieselsäure, Kalk und Thomasschlacke (Nahnsen) in Ottensen	ungereinigt	708,8	311,6	397,2	26,6	1508,0	1002,8	505,2	188,8	—	—	—	—	95,8	25,5	125,5	126,0	103,2	142,4
	gereinigt	23,2	10,8	12,4	—	2110,0	1533,2	576,8	221,6	—	—	—	—	100,7	2,4	180,2	126,0	103,2	167,6

2. Elektrochemische Reinigungsmethoden.

Die Methoden zur Reinigung von Schmutzwässern durch Elektricität (vergl. F. Peters, Angewandte Elektrochemie, Bd. II, Abth. 1, S. 14 ff.) benutzen theils den bei der Elektrolyse an der Anode entstehenden Sauerstoff, theils, und zwar häufiger, die durch Zersetzung von beigefügten Chloriden sekundär entstehenden Hypochlorite, die das primär entwickelte Chlor durch Einwirkung auf die gleichzeitig entstandenen Hydroxyde bildet.

W. Webster jun. (Engl. P. 1333 und 15760 [1887], 472, 1105 und 1333 [1888]; Am. P. 383184) elektrolysirt zwischen Eisenelektroden und mit einer Potentialdifferenz von etwa $2\frac{1}{2}$ Volt zwischen den einzelnen Platten. Die Eisenplatten können mit Aluminium- oder Graphitelektroden abwechseln. Der ersten elektrolytischen Behandlung kann eine zweite zwischen Kohlenelektroden und unter Zusatz verschiedener chemisch wirkender Körper folgen. Die Versuche in Salford bei Manchester verliefen gut. Zur Reinigung von 170 cbm Londoner Abwasser wurden 24 e-Stdn. gebraucht. Die Kosten sollen 2,9 sh. für 1 Mill. Liter betragen. Die Wirkung des Verfahrens beruht darauf, dass sich durch den Angriff der Anoden Eisenoxydhydrat bildet, das die suspendirten Stoffe mit niederreisst, und dass der entwickelte Sauerstoff leicht oxydable organische Substanzen zerstört.

Aehnlich arbeitet die Stanley Electric Co. (Amer. P. 481979), die nach der Elektrolyse das Wasser noch zerstäubt. Oppermann (Amer. P. 506248) lüftet das elektrolysirte Wasser über Wasserrädern und erhitzt es durch Widerstandsspiralen. Roeske (D. R. P. 65648) lässt das Wasser durch Eisenspäne fliessen, stellt gleichzeitig den Strom an, filtrirt und presst Luft hindurch. Andere Verfahren haben Harwood (Engl. P. 2761 [1888]) und Blanck und Smith (Electr. Rev. 22. 345) angegeben.

Am beachtenswerthesten ist der Prozess von E. Hermite, E. J. Paterson und C. F. Cooper (Engl. P. 5393 und 15384 [1887], 6497 [1894], 10929 [1895]; D. R. P. 83069; Zeitschr. f. Elektochem. 2. 289). Bei ihm wird dem Wasser ein Gemisch von Magnesium- oder Calciumchlorid mit Natriumchlorid oder Aetznatron zugesetzt. Als Kathoden dienen Zinkscheiben. Sie sind auf zwei Wellen befestigt, die durch Schrauben ohne Ende in Bewegung gesetzt werden. Der auf den Scheiben entstehende Magnesiabeschlag wird durch Zinkmesser abgeschabt. Zwischen den Kathoden ist als Anode Platindrahtgaze zwischen Glasstangen ausgespannt. Statt der Zinkscheiben können vortheilhaft als Kathoden Rohre verwendet werden, durch die das Abwasser fliesst, statt obiger Anoden durchlöcherte Glasplatten, die auf beiden Seiten mit Platinnetz bedeckt sind. Bei einer anderen Art von Elektrolysirbatterie werden nichtleitende Röhren, die einen Zinkcylinder als Kathode und einen Platindraht oder platinirten Kupferdraht als Anode aufnehmen, hinter einander geschaltet. Der Elektrolyt wird in die erste Zelle von unten eingeleitet und durchfliesst die anderen von oben nach unten. Die Ansichten über den Werth des Hermite'schen Verfahrens sind getheilt. Unter nicht ganz ausnahmsweise günstigen Verhältnissen scheint es aber theurer zu werden als solche, die mit Chemikalien arbeiten. Allerdings können nach Hargreaves (Elektrochem. Zeitschr. 3. 97)

durch das elektrolytisch entwickelte Chlor zymotische, d. h. sich selbst fortpflanzende parasitische Gifte (Bacillen etc.) zerstört werden.

Bei dem Apparate von Hargreaves und Bird (Engl. P. 835 [1894]) bestehen die Wandungen der Elektrolysirgefässe aus porösem Materiale mit äusserem Drahtgazemantel. Sie dienen zugleich als Diaphragmen und als Kathoden. In die Behälter sind als Anoden Kohlenplatten so eingehängt. dass die Flüssigkeit zickzackförmig laufen muss. Webster (Electrician 23. 552) giebt Filter an, in denen Wasser und Salzlauge durch Sand zu einer Reihe von Kohlenplatten dringen. die in Coks verpackt, durch Ziegel getrennt und abwechselnd Anoden und Kathoden sind.

Abwässergase will H. Fewson (D. R. P. 40427) durch elektrische Entladungen zersetzen.

Die hauptsächlich für die Reinigung von Gebrauchswasser von verschiedenen Erfindern vorgeschlagene Anwendung von Ozon würde es nach E. Andreoli (Lond. Electr. Rev. 41. 498) durch 100 g ermöglichen, 900 l Wasser von mittlerer Unreinigkeit zu desinficiren. wenn die oxydirende Wirkung, was bisher noch nicht möglich ist, voll ausgenutzt wird.

3. Mechanisch wirkende Reinigungsverfahren.

Rothe-Roeckner's Apparat (s. vorher) besitzt vor ähnlichen Einrichtungen die Vortheile, dass er zur Erzielung eines hohen Effekts nur einen verhältnissmässig kleinen Raum einnimmt, dass er die suspendirten Schlammstoffe rasch, vollkommen und gleichmässig ablagert. und deshalb etwas weniger Fällungsmittel nöthig ist. Die Apparate von A. Dervaux (D. R. P. 48268, 61025 und 61029) sollen sich in der Praxis bewährt haben. Ueber die Brauchbarkeit der Vorrichtung von Jensen und Busch (D. R P. 62371) verlautet noch nichts.

R. Punchon schleudert das Wasser in Cylindern. deren Wände aus Gewebe bestehen, ab. Auch Margueritte und H. Krieg (D. R. P. 83296) verwenden Centrifugalapparate. H. Baggeley befreit in Körben von dem grössten Theile des Wassers und trocknet durch Abgangswärme in mechanisch bewegten Schalen. Das Gemisch von Ammoniak und Wasserdampf kondensirt sich in einem Raume aus porösem Material. Der flüssige Theil filtrirt durch ein Mauerwerk aus porösen Ziegeln. A. Brockhoff (D. R. P. 78872) lässt das Wasser sich unten an einer Prellwand stauen und dadurch nach unten durch einen Rost führen. von dessen senkrecht zur Strömung liegenden Stäben die groben Verunreinigungen durch einen Nadelrechen abgenommen werden.

4. Berieselung.

Bei der Berieselung (J. König a. a. O. S. 126) schlagen sich die suspendirten Schlammstoffe ganz oder zum Theile nieder. die gelösten organischen Stoffe werden zum Theile vom Boden absorbirt und oxydirt, wobei dem Wasser wieder Luftsauerstoff zugeführt wird, die gelösten Mineralstoffe oder die mineralisirten Verbindungen wie Salpetersäure werden entweder direct von den Pflanzen aufgenommen oder zum geringeren Theile (wie Kali, Phosphorsäure und Ammoniak) vom Boden absorbirt.

Für eine erfolgreiche Berieselung ist es erforderlich, dass der Boden nur gerade durchfeuchtet wird, weil bei übermässiger Wasserzufuhr einfach Filtration stattfindet (s. weiter unten), und zugleich der Zutritt von Sauerstoff in den Boden und zu den Wurzeln der Pflanzen verhindert wird. Am besten eignet sich nach Niederstadt und Büsing (Chem.-Z. 19. 1706) Torf- oder Moorboden zur Berieselung. Ist die Fläche gross genug, wird nur während der Brache berieselt und führt man gleichzeitig dem Boden neben der übermässigen Stickstoffmenge der städtischen Abwässer die anorganischen Düngemittel, deren die angebauten Pflanzen bedürfen, zu, so ist auf guten Erfolg zu rechnen. In der Praxis ist aber die zur Berieselung verwendete Fläche viel zu klein, um die Spüljauche gehörig ausnutzen zu können. Während die Fäkalien von 20 Menschen pro Hektar und Jahr schon zur starken Düngung genügen, kommen beispielsweise in Berlin auf 1 ha 280 bis 360 Einwohner, so dass also die Fäkalien von 260 bis 340 Menschen nutzlos verloren gehen (E. Heiden, A. Müller und K. v. Langsdorff, Die Verwendung der städtischen Fäkalien. Hannover 1885). Da nur ein Theil der Abwässer (in Berlin etwa 13000 bis 15000 cbm pro Jahr und Hektar mit 1300 bis 1500 kg Stickstoff) wirklich zur Berieselung verwandt wird, der andere einfach eine Bodenfiltration erfährt, so dürfte immerhin eine Ausnutzung von rund 50 % erzielt werden, das wäre mehr als bei jedem anderen Verfahren. Gleichzeitig werden die Lebensbedingungen für die Pflanzen dadurch beeinträchtigt, dass die jährliche Wassermenge von 500 bis 600 mm Regenfall auf 2400 und mehr Millimeter erhöht wird. Aus diesen Gründen sind als Rieselpflanzen nur Weidenarten, Gemüsepflanzen einschliesslich Runkelrüben, Mais und wenige Grasarten bis jetzt mit einigem Erfolge gebaut worden. Die festen Ausscheidungen aus den Rieselwässern, der sogen. „Schlick", schliessen den Luftsauerstoff fast vollständig von den Wurzeln der Pflanzen ab und tödten sie dadurch. Ein weiterer Uebelstand ist der, dass man in unserem Klima die Berieselung im Winter unterbrechen und durch die Filtration ersetzen muss. Nach den Berechnungen A. Müller's ergab die Rieselwirthschaft Berlins in den Jahren 1882 bis 1884 ein Defizit von 390 M. per 1 ha Gesammtfläche oder von 550 bis 560 M. per 1 ha Rieselfläche, während nach F. Fischer das Anlagekapital im Jahre 1888/89 mit 1,43 %, 1889/90 mit 1,17 % verzinst wurde, so dass die Reinigung der Abwässer für die Person rund 0,25 M. kostet. Die letztere Angabe bestätigt der Verwaltungsbericht des Magistrats für 1894/95. Städte, die mit Chemikalien reinigen, bezahlen 80 bis 130 Pf. auf den Kopf der Bevölkerung.

J. König, E. Haselhoff und R. Grossmann (Zeitschr. Nahrungsm. u. Hyg. 1898. **1.** 171) halten die Berieselung für das beste Verfahren zur Reinigung der Spüljauche. Nothwendig ist allerdings, dass ein lockerer, am besten Sandboden zur Verfügung steht, für die Abwässer von 80 bis 100 Personen, die einen Stickstoffgehalt von 100 bis 120 kg haben, 1 ha Rieselfläche vorhanden ist, letztere Gefälle besitzt, um gleichmässige Ausbreitung der Spüljauchen zu ermöglichen, und zur Erzielung normaler Pflanzen der Stickstoffüberschuss durch gleichzeitige Düngung mit Phosphorsäure und Kali aufgehoben wird. Vor der Berieselung kommt die Jauche zweckmässig in Stauteiche, in

denen sich die gröberen suspendirten Stoffe absetzen und eine Aufschliessung durch Fäulniss eintritt. Ist der verfügbare Rieselraum zu klein, so müssen erst die Fäkalien von den Schmutzwässern getrennt werden.

5. Die Filtration

erscheint unvortheilhafter als die Berieselung. Zwar ist, wenn man für poröses Filtermaterial sorgt und die Filtration absteigend intermittirend vornimmt, damit die Filter von Luftsauerstoff durchdrungen werden können, eine bedeutende Abnahme des Kohlenstoffs und eine fast vollständige Oxydation des Ammoniaks und des organischen Stickstoffs zu erzielen, doch sind die Schlammablagerungen in sanitärer Hinsicht bedenklich und beschränken die Dauer der Filtrationsfähigkeit, während zugleich die Pflanzennährstoffe verloren gehen. Soll eine längere Dauer der Filtrationsfähigkeit erreicht werden, so müssen die Kanalwässer vorher, beispielsweise durch Aluminium- oder Eisensuperphosphat geklärt werden. Zur Filtration des Kanalwassers von 20000 Menschen ist im Allgemeinen eine 2 m tiefe und drainirte Fläche von 4 ha erforderlich, nur unter sehr günstigen Bedingungen wird man mit 1 ha auskommen. W. J. Dibdin (J. Soc. Chem. Ind. 1895) hat die Wirksamkeit der verschiedenen Filtermaterialien in grösserem Maassstabe untersucht. O. Schmidt (D. R. P. 86571) führt das Wasser von unten in den konischen Theil eines Gefässes, wo es loses Filtermaterial aufwirbelt und an dieses seine suspendirten Verunreinigungen abgiebt. F. R. Petri hat als Filtermaterial vor einiger Zeit wieder den mechanisch höchst wirksamen Torf, namentlich den erdigen, dann auch Torfstreu und Torfmull empfohlen. Er soll aber nach einiger Zeit nur die Fäulniss begünstigen. Dagegen redet G. Frank (Chem.-Z. 20. 809) seiner Verwendung als Filtrirmaterial das Wort. Nur müsse er mit Wasser zu einem Brei verrieben werden, da er sonst wegen seines starken Luftgehalts schlecht filtrire. Auch A. Tschupiatow und M. Glasenapp (Rigaer Ind.-Ztg. 23. 271) fanden, dass das Torfmull eine energische absorbirende Wirkung besitzt. Es absorbirt alle suspendirten Stoffe und von den gelösten organischen zwei Drittel, sehr viel weniger allerdings von anorganischen, mit Ausnahme von Ammoniak. Der penetrante Geruch ging in einen leimartigen über. Wagner empfiehlt die aufsteigende Filtration durch fein gemahlenen Kork. Nach dem Ferrozone-Polarite-Verfahren soll dem Wasser erst ein Gemenge von Ferri- und Aluminiumsulfat zugesetzt werden und dann Filtration durch eine Sand-Eisenoxyd-Schicht erfolgen. J. König, E. Haselhoff und R. Grossmann (Zeitschr. Nahrungsm. u. Hyg. 1898. 1. 171) konnten nicht finden, dass die Polarite vor den anderen Filtrirmitteln Vorzüge besitzen, da der Sauerstoff des Eisenoxyds keinen Einfluss auf die Grösse der Nitrifikation der organischen Substanzen hat. G. Fuhrken (D. R. P. 81261) filtrirt durch poröse Steine. Sie sind mit Rillen versehen und gewölbeartig zusammengelegt; die Dichtung wird durch Sand, der in die Rillen eingeschüttet ist, besorgt. Eine Vorrichtung zur Reinigung von Sandfiltern hat J. Dege (D. R. P. 83980) angegeben. E. Götze (D. R. P. 84837) ordnet mehrere Sandfilterbetten hinter und neben einander an, so dass einige als Vor-, andere als Nachfilter dienen.

6. Differenzirsysteme.

Während bei den bisher betrachteten Reinigungsverfahren eine summarische Abschwemmung aller Unrathstoffe erfolgt, ist von verschiedenen Seiten eine getrennte Aufsammlung und Entfernung der flüssigen und festen Abgänge empfohlen worden.

Gut bewährt hat sich das Liernur-System. Liernur leitet die Meteor-, Haus- und Fabrikwässer durch ein besonderes irdenes Rohrnetz ab, nachdem sie durch eine Seihvorrichtung aus Eisenblech und Drahtgewebe mit 1/4 mm weiten Maschen von der grössten Menge des Schlammes befreit sind. Bei stärkeren Zuflüssen werden zur Vermehrung der Ausflussgeschwindigkeit Injektoren angewendet. Zur Entfernung der Fäkalien ist eine besondere Kanalisation eingerichtet. Die Fallröhren der Aborte sind an eiserne Seitenröhren angeschlossen, die aus ziemlich kurzen Röhren mit scharfem Gefälle und Syphonrohrstücken als Verbindung zwischen dem hohen Ende des einen und dem niedrigen des anderen Rohres bestehen. Diese Seitenrohre münden in Stammrohre, die alle nach einem gusseisernen cylindrischen Kessel führen und nahe diesem durch einen Hahn abgeschlossen werden können. Wird der Kessel luftleer gepumpt und werden dann die Hähne geöffnet, so entleert sich der Inhalt der Aborte in den Kessel. Die Gefällbrüche in den Seitenrohren bewirken, dass die am meisten gefüllten Hausleitungen bei der Entleerung zuerst in Angriff genommen werden, wodurch eine vorzeitige Aufhebung der Luftleere und eine dadurch bewirkte unvollkommene Räumung vermieden werden. Zwischen Fallrohr und Syphon kann auch ein wasserdichter Behälter, das sogen. Sicherheitskloset, eingeschaltet werden. Die Erfahrungen, die in Amsterdam mit dem Systeme gemacht wurden, befriedigten in finanzieller, technischer, hygienischer und ästhetischer Beziehung. Nach den Urtheilen Anderer bewährt es sich nicht.

Aehnlich arbeitet man nach dem Verfahren von Berlier. Der mit dem Abfallrohre verbundene eiserne Cylinder enthält einen Korb aus Drahtnetz, durch dessen Rotation die fremden festen Körper, die eine Verstopfung der Röhren veranlassen könnten, zurückgehalten werden. Dieser Aufnehmer kommunizirt mit einem Entleerer, in dem eine Kautschukkugel die Verbindung mit der Röhrenleitung automatisch öffnet und schliesst. In Paris soll sich die Versuchsanlage bewährt haben[1]).

[1]) Unter den verschiedenen Methoden zur Ansammlung der Exkremente steht dem Liernur'schen System an Güte nahe das von C. Mittermaier und E. Lipowski eingeführte Heidelberger Tonnensystem. Eiserne oder hölzerne tragbare Tonnen werden unter Zwischenschaltung eines Syphons, der nach dem Vorschlage von Gebr. Schmidt mit beweglicher Zunge und Heizvorrichtung versehen sein kann, luftdicht an das untere Ende des Fallrohres der Aborte angeschlossen. Sie enthalten etwas Kalkmilch, um eine Fäulniss der Exkremente zu verhindern, die ausserdem durch häufige Auswechslung der Tonnen möglichst hintangehalten wird. Das Fortschaffen der durch Deckel und Eisenbügel dicht verschlossenen Behälter erfolgt in geschlossenen Wagen. Zur Lüftung wird das Fallrohr über das Dach verlängert oder vom tiefsten Punkte aus durch ein Luftrohr, das am Schornsteine entlang geführt wird, ventilirt. Die Kosten betragen in Heidelberg und Weimar 2,0 bis 2,12 M. pro Kopf und Jahr. Der Werth der frischen Fäkalien, die 0,4 bis 0,8 % Stickstoff, 0.15 bis 0,3 % Phosphorsäure und 0,15 bis 0,3 % Kali enthalten, beläuft sich im Durchschnitte auf etwas mehr als 1 M. für 100 kg. Nur als Nothbehelf zu betrachten ist die Ansammlung der Exkremente in Kästen und Tonnen.

7. Poudrettefabrikation.

Die auf die eine oder die andere Art angesammelten Exkremente müssen nutzbar gemacht werden. Da sie alle die Nährstoffe, die dem Boden durch die Pflanzen entzogen sind, enthalten, so ist es am natürlichsten, sie ihm wieder zuzuführen. Ausserdem ist es auch rentabel, da 1000 kg menschliche Exkremente ohne Verdünnung mit Wasser nach Ad. Mayer einen Werth von 20 M. haben, oder 100 Menschen genügen, um 18 ha zu düngen. Diese Rentabilität verschwindet aber und wird zum Gegentheil, wenn es nöthig wird, die Fäkalien auf weite Entfernungen zu verschicken, da der hohe Prozentgehalt an Nichtdungstoffen, besonders an Wasser, die Transportkosten zu hoch treibt. Man muss sie in diesem Falle ihres Wassers soweit wie möglich berauben, wodurch sie gleichzeitig lagerfähig werden. Bei dieser Konzentration, der sogen. Poudrettirung, ist ferner darauf zu achten, dass die Nährstoffe in leichtlöslicher und deshalb schnellwirkender Form erhalten werden und eine streubare Poudrette erfolgt.

Versuche, die Fäkalien im Vakuum einzudampfen, machten zuerst 1870 Wicke und L. Schwarzkopff. Später hat Liernur die Methode verbessert und erst finanziell lebensfähig gemacht.

Aehnlich wie dieser arbeitet A. v. Podewils in seiner Augsburger Fabrik (Chem.-Ztg. 18. 68. 89. 102). Die durch Seihen von grösseren Fremdkörpern befreiten Fäkalien werden unter Umrühren mit der abgemessenen Menge Schwefelsäure versetzt. Die entstehenden Gase leitet man unter die Dampfkesselfeuerungen. Dann erfolgt das Abdampfen in Robert'schen Körpern, horizontal liegenden Kesseln mit Schaudomen und mit Heizkörpern und Rührwerken im Inneren, unter Benutzung des multiple effet. Neuerer Konstruktion für denselben Zweck ist ein direkt über dem Feuer rotirender Fäkalkessel. Noch weitere Eindickung gestattet gleichfalls der rotirende Konzentrator. Er ist eine Trommel, die aus drei konzentrischen Cylindern besteht. Die beiden inneren bilden den Heizkörper. Die Fäkalmasse befindet sich theils im innersten Cylinder, theils im Zwischenraum zwischen Heizkörper und äusserem Mantel. Auf diesem Wege werden 66 % Wasser entfernt. Die Fertigtrocknung erfolgt in Trommeln, die theils mit Dämpfen aus den Fäkalkesseln, theils mit Abdampf der Dampfmaschine geheizt werden. Gleichzeitig pulverisirt eine Walze in den Trommeln das Produkt. Diese Mahlung beendet ein Desintegrator. Der Verkauf des Fäkalextraktes geschieht unter Garantie von $7^1/_2$ % Stickstoff, darunter $5^1/_2$ % wasserlöslich, 3 % Phosporsäure, 3 % Kali und 65 % organischen und flüchtigen Substanzen. Die Gesammtbetriebskosten betrugen im Jahre 1884 75197 M.; der produzirte Fäkalextrakt hatte einen Werth von 84122,90 M. In den beiden Fabriken in Graz und Augsburg wurden in 12 Jahren 10 Millionen Ctr. Fäkalstoffe nach verschiedenen Methoden verarbeitet. Für eine Fabrik mit grösserem Betriebe und billigeren Kohlenpreisen dürfte der Gewinn die Kosten eines gut durchgeführten Tonnen- oder Grubensystems decken. Man kann auch die mit Schwefelsäure versetzten und zu einem Brei eingedampften Fäkalien mit Torfklein oder fertiger Poudrette zu Steinen formen, die an der Luft getrocknet werden.

Die Verdampfung nach diesen Methoden ist zu theuer. Ed. Thei-

sen will das gleiche Resultat auf billigerem Wege bei gewöhnlichem Luftdruck erzielen. Doch dürfte für verdünnte und etwas vergohrene Fäkalien ein Verfahren vortheilhafter sein, das von Hennebutte und de Vauréal angegeben, der Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest patentirt (D. R. P. 19776) und einige Zeit von Buhl & Keller, Freiburg i. B. (Beschreibung und Zeichnung s. Engler, Ztschr. d. Ver. d. Ing. 27. 205; vergl. a. 879), betrieben worden ist. Die Fäkalien werden mit Manganlauge der Chlorkalkfabriken und gebranntem Kalk tüchtig durchgemischt und in einem Dekantirbehälter in einen dickflüssigen Niederschlag und eine darüber stehende Flüssigkeit geschieden, die abgelassen wird. Der Niederschlag, der im trocknen Zustande 50 bis 55 kg auf 1 cbm Fäkalmasse beträgt, wird in Filterpressen gebracht, getrocknet und zerkleinert. Er enthält 11,10 bis 25,3 % Wasser, 2,5 bis 3,65 % Stickstoff, 4,7 bis 6,3 % Phosphorsäure, 0,3 bis 0,47 % Kali (viel weniger als die Liernur'sche und Podewils'sche Poudrette) und 42 bis 50,14 % organische Stoffe. Die aus den Pressen ablaufende Flüssigkeit wird mit der aus den Dekantirbehältern abgezogenen vereinigt und unter Kalkzusatz destillirt, wobei Ammoniak entweicht, das in Schwefelsäure aufgefangen wird. Man gewinnt aus 1 cbm Flüssigkeit 12,88 kg Ammonsulfat. Das Abwasser kann unbedenklich in den Fluss geleitet werden. Die Rentabilität war so, dass die Fabrik die Fäkalabfuhr zu dem niedrigen Preise von 0,34 Pfg. pro Kopf und Jahr übernehmen konnte.

Auch der Harn lässt sich nach diesem Verfahren jedenfalls vortheilhaft verarbeiten. Aehnliche Methoden haben H. Schwarz und Dietzell angegeben. R. Wedemeyer (D. R. P. 87591) verdampft die Fäkalien in einem Mehrkörperapparate. Die einzelnen Verdampfer sind mit Domen versehen, in denen ein Flügelwerk den gebildeten Schaum zerschlägt. Zwischen den Verdampfern sind Gefässe mit Schwefelsäure zur Absorption des Ammoniaks eingeschaltet. Andere Apparate zur Gewinnung von Ammoniak unter Anwendung der Luftleere haben Mylius (D. R. P. 66465) und Seiffert (D. R. P. 71414) konstruirt.

Bei der Verwendung der Fäkalien als Brennmaterial, die u. a. Petri vorgeschlagen hat, gehen die werthvollen Stickstoffverbindungen verloren, ausserdem ist der Brennwerth gering.

Die Verarbeitung auf Leuchtgas neben Theer- und Ammoniakgewinnung hat A. Sindermann empfohlen, doch stösst die praktische Ausführung dieser Idee wohl auf zu grosse technische Schwierigkeiten.

Untersuchung von Schmutzwässern.

Die Analyse von Abwässern, die vorwiegend mineralische Stoffe enthalten, ist nach dem allgemeinen Gange für die Wasseruntersuchung vorzunehmen. Dagegen erfordern die Abwässer mit grösseren Mengen organischer Stoffe ein abweichendes Verfahren, weshalb ihre Untersuchung hier kurz behandelt werden soll (J. König, Die Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. Berlin, Paul Parey. 1891. S. 598 ff.).

a) Die Probenahme hat etwa 2 Stunden lang, möglichst zu verschiedenen Tageszeiten, alle 10 Minuten zu erfolgen. Von der so erhaltenen gut durchgemischten Wassermenge werden für die Untersuchung 4 bis 6 l genommen. Um die Wirkung von Reinigungsmitteln festzustellen, beginnt man mit der Probenahme nach der Zeit, die das Wasser zum Passiren der Reinigungsanlage brauchte und verfährt dann wie vor. Ist die Probenahme richtig gewesen, so muss, falls keine Chloride zur Fällung verwendet wurden, der Chlorgehalt in den Durchschnittsproben des ungereinigten und gereinigten Wassers annähernd gleich sein.

b) Die Vorprüfung erstreckt sich auf äusseres Aussehen, Farbe, Geruch (am deutlichsten beim Erwärmen auf 40 bis 50°) und auf die Reaktion.

c) Die chemische Untersuchung hat möglichst bald nach der Probenahme nach vorher genau vereinbarten Methoden zu erfolgen.

1. Bestimmung der suspendirten und gelösten organischen und unorganischen Stoffe. Man filtrirt durch ein Faltenfilter, dampft je 250 ccm des filtrirten und unfiltrirten Wassers auf dem Wasserbade ein, trocknet 2 Stunden bei 100 bis 105°, wägt, glüht den Rückstand weiss, trocknet mit Ammoniumkarbonat ein, erhitzt schwach und wägt wieder. Die Differenz der Glühverluste entspricht der Menge der suspendirten organischen Stoffe, die der Glührückstände der Menge der suspendirten anorganischen. Freier Kalk wird vorher durch Kohlensäure gefällt.

Die Menge der gelösten organischen und anorganischen Stoffe wird im filtrirten Wasser durch Abdampfen, Trocknen, Wägen, Verbrennen der Kohle, Erhitzen mit Ammoniumkarbonat und erneutes Wägen bestimmt.

2. Die Alkalinität wird in Milligramm CaO pro Liter ausgedrückt und durch Titration von 200 ccm mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure ermittelt.

3. Verbrauch an Chamäleon bezw. Oxydirbarkeit. Man verdünnt 25 bis 100 ccm des filtrirten Abwassers auf 1 l und oxydirt 25 bis 100 ccm mit $^1/_{100}$ Chamäleonlösung in kochender alkalischer oder saurer Lösung. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muss die Konzentration so gewählt werden, dass eine annähernd gleiche Anzahl Kubikcentimeter Chamäleon verbraucht wird.

4. Bestimmung der nicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen. Man verdampft 100 bis 1000 ccm filtrirtes Wasser auf 20 bis 30 ccm, erwärmt mit verdünnter Schwefelsäure, entfernt die Kohlensäure und versetzt nach dem Erkalten nach Degener in einem Kolben mit 10 g Kaliumbichromat oder 5 g Chromsäure. Durch ein Trichterrohr wird ein Gemisch von 30 ccm konzentrirter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser zugegeben, nachdem der Kolben andererseits mit 2 U-förmigen Chlorcalciumröhren und einem Kaliapparate verbunden ist. Dann wird der Hahn des Trichterrohres geschlossen und 2 bis 3 Stunden bis zum Aufhören jeglicher Gasentwickelung auf 40 bis 50° erhitzt, hierauf 20 Minuten auf 90 bis 95° und einige Minuten zum Sieden und zuletzt 15 Minuten kohlensäurefreie Luft durchgeleitet. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates ergiebt die Menge der entwickelten Kohlensäure und daraus die des Kohlenstoffs.

6. Schwefelwasserstoff bestimmt man annähernd durch Titration mit Jodlösung oder durch Fällen mit ammoniakalischer Silberlösung und Umwandlung des Sulfürs in Chlorür.

7. Ammoniak wird durch Destillation von 250 bis 1000 ccm filtrirten Wassers mit gebrannter Magnesia, leicht etwas zu viel, gefunden.

8. Suspendirter und gelöster organischer Stickstoff und Ammoniak. Man verdampft je 200 ccm unfiltrirtes und filtrirtes Wasser nach Zersetzung mit etwas Natriumbisulfit, Eisenchlorid und Schwefelsäure in Hoffmeister'schen Glasschälchen unter Zusatz von etwas Gyps zur Trockne und bestimmt den Stickstoff nach Kjeldahl oder Will-Varrentrapp. Die Differenz beider Resultate giebt die Menge des suspendirten Stickstoffs an.

9. Salpetersäure bestimmt man, nachdem 1 l unter Zusatz von Kaliumhydroxyd und zuletzt etwas Permanganat bis auf 50 ccm eingedampft ist, wie bei der gewöhnlichen Wasseranalyse. Ebenso

10. Salpetrige Säure, nachdem man 500 ccm mit Schwefelsäure angesäuert und im Kohlensäurestrome destillirt hat, im Destillate.

11. Eiweissverbindungen werden in stark konzentrirtem Wasser nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Bleiessig an der Rothfärbung mit Millon's Reagens erkannt. Zucker, Stärke, Hefe etc. ermittelt man mit Fehling'scher Lösung oder mikroskopisch.

12. Chlor wird, nach Zerstören der organischen Substanzen durch Kochen mit Kaliumpermanganat, bestimmt durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

13. Sonstige Mineralstoffe ermittelt man im geglühten Abdampfrückstande nach allgemeinen Methoden. Zur Bestimmung der Phosphorsäure verdampft man vor der Fällung mit Ammoniummolybdat $^1/_2$ bis 2 l zur Trockne, glüht, schmilzt mit Soda und Salpeter und löst in Salpetersäure.

14. Prüfung auf Haltbarkeit. 2 Flaschen mit $^1/_2$ bis 1 l Wasser werden offen hingestellt, 2 mit sterilisirter Watte und 2 mit gut schliessenden Korken verschlossen. Davon wird je 1 Flasche bei 0 bis 10°, je 1 bei 10 bis 20° aufbewahrt. Unter Umständen verdünnt man mit ausgekochtem und unter Watte-

verschluss erkaltetem destillirtem Wasser. Bei Gegenwart von freiem Kalk werden 2 Flaschen mit dem ursprünglichen Wasser, 2 nach dem Fällen mit Kohlensäure verwendet. Bei Abwesenheit von Fäulnissbakterien kann man eine zweite Reihe gleichmässig infizirter Flaschen aufstellen. Jede Woche untersucht man mikroskopisch, bezw. auch nach dem Plattenkulturverfahren und chemisch (wie vor).

15. Die mikroskopische und bakteriologische Prüfung erfolgt wie beim gewöhnlichen Wasser.

C. Strassenkehricht und Abfälle aus Wohnungen.

Der Strassenkehricht findet vortheilhaft als Dünger Verwendung. Holzasche besitzt einen bedeutenden Düngerwerth, einen geringeren Torf- und Braunkohlenasche. Steinkohlen- und Coksasche werden vielfach als Ausfüllungsmaterial gebraucht. Küchenabfälle sind meist noch gut als Viehfutter zu verwenden.

In Southampton wird nach dem Bericht von Garbe (Centralbl. d. Bauverw. 1886. Nr. 44) die Beseitigung des Kehrichts und die Reinigung der Abwässer in einer gemeinschaftlichen Anlage vorgenommen. Der Inhalt der Müllgruben wird in Fryer'schen Kehrichtöfen verbrannt. Die Asche und die zerkleinerten klinkerhart gebrannten Schlacken werden zu Strassen- und Wegebefestigungen oder als Zusatz zur Herstellung von künstlichen Mauersteinen und Platten aus hydraulischem Kalk- oder Cementmörtel verwendet. Die mit Kalkpulver gemischte, fein gemahlene Schlacke giebt ein hydraulisches Bindemittel bei Bauten ab. Die Verbrennungswärme dient zum Betriebe von Luftverdichtungsmaschinen. Mit der verdichteten Luft werden Injektoren getrieben, die einerseits die Abwässer, nachdem sie durch Aluminium- und Eisensulfat geklärt und desodorisirt sind, in den Fluss befördern, andererseits den Schlamm in eine Kammer pressen, wo man ihn mit düngendem Strassenkehricht mischt, oder in Behälter über den Oefen schaffen, wo er getrocknet wird; danach verbrennt man ihn gemeinschaftlich mit den Hausabfällen. Die unverbrennlichen Substanzen werden verwendet zur Mörtelbereitung, zur Unterbettung von Strassen und Wegen oder nach Vermischung mit etwas Theer oder Portland-Cement zu Fusswegen.

Der in England seit Ende der siebziger Jahre sehr verbreitete Fryer'sche Kehrichtverbrennungsofen (Die Bekämpfung der Infektionskrankheiten. Von Prof. Dr. Behring. Hygienischer Theil von Brix, Dr. Pfuhl und Dr. Nocht. Leipzig 1894. S. 218 ff.), „the Destructor", hat die Gestalt eines auf einer Breitseite liegenden Parallelopipeds von meist 7 bis 8 m Breite und 3,5 bis 4 m Höhe über dem Boden. Er besteht aus 4 bis 10 unter 20° geneigten, mit feuerfesten Steinen ausgemauerten Verbrennungszellen von rechteckigem Querschnitt, die eine nutzbare Länge von 2,6 bis 3 m, eine lichte Höhe von 1,0 bis 1,2 m und eine Breite von 1,5 m haben und mit ihren Längsseiten neben einander liegen. Je zwei parallele Zellenreihen stossen mit ihren oberen Enden zusammen. Unter ihnen liegt in der Längsachse des Bauwerks der begehbare grosse gemeinschaftliche Hauptfuchs. Mit diesem steht in Verbindung die eine Hälfte des oberen Endes jeder Zelle, während die durch eine senkrechte Wand davon getrennte andere Hälfte den durch eine Schachtöffnung von oben eingeworfenen Kehricht

aufnimmt. Von hier wird er durch eine mit Eisenthür versehene Oeffnung am unteren Ende der Zelle, die deren ganze Höhe, aber nur etwa $^1/_4$ der Breite einnimmt, mit eisernen Krücken auf einen Eisenstabrost gezogen, der die halbe Bodenlänge des unteren Theils der Zelle bildet. Am oberen Ende der Zelle und zwar auf die Länge der Theilungsmauer ist der am Einfallschacht endigende Zellboden stärker, bis zu 40° geneigt, damit die eingeworfenen Kehrichtmassen leicht nach dem Verbrennungsraum von selbst vorwärts rutschen, wenn im unteren Raume Platz gemacht wird. Der Einwurfsschacht endigt kurz über dem höchsten Punkte der Zelle auf einem Plateau, das sich über alle Zellen erstreckt. Der Hauptfuchs geht nicht unmittelbar zum Schornstein, sondern theilt sich in 2 Kanäle, von denen sich der eine zu einer grösseren Kammer erweitert, in der ein Dampfkessel eingebaut ist. In diesem wird durch die abgehenden Feuergase Dampf von gewöhnlich 3 bis 5 Atm. Spannung erzeugt. Der andere Kanal dient als Umlaufkanal, wenn der Dampfkessel nicht geheizt werden soll. Hinter diesem vereinigen sich beide Kanäle zu dem nach dem Schornstein führenden Hauptfuchs.

Soll der Ofen in Betrieb gesetzt werden, so wird zunächst der Kehrichteinfallschacht vollständig gefüllt und der Kehricht über dem Schachte so festgedrückt, dass keine Luft durchstreichen kann. Dann wird auf dem Roste ein Steinkohlenfeuer angezündet, der Kehricht in der Zelle schichtenmässig ausgebreitet und dem Feuer langsam genähert. Die Feuergase streichen über die Kehrichtschicht weg und trocknen sie aus. Gelangt der Kehricht bis zur Kohlenfeuerung, so fängt er an zu brennen und entzündet die nachrückenden Massen. Die Verbrennung wird dadurch noch gründlicher, dass das Zellinnere, besonders die Decke glühend wird und eine sehr intensive Wärme ausstrahlt. Die Temperatur kann bis 600° steigen, erreicht aber gewöhnlich nur eine Höhe von 400°. Die Feuergase werden also nicht vollkommen verbrannt und nehmen überdies beim Austrocknen des frischen Kehrichts viel übelriechende Röst- und Destillationsprodukte auf, die belästigend auf die Nachbarschaft wirken können. Um diese unschädlich zu machen, schaltet Jones in den Hauptfuchs, vor dessen Einführung in den Dampfkesselheizraum, ein Rostcoksfeuer als Rauchverzehrer ein.

Dieser ist entbehrlich bei dem von Horsfall konstruirten Ofen, der eine Hitze bis zu 1100° liefert, also auch schwer brennbaren Strassenkehricht vollständig verbrennt. In Folge der grösseren Wärmeentwickelung wird in den Dampfkesseln mehr Dampf erzeugt und werden härtere, also als Stein- und Mörtelmaterial werthvollere Klinker als bei dem Fryer'schen Ofen erhalten.

Die Horsfall-Zelle ist etwa 50 bis 75 cm hoch und durch eine feuerfeste gewölbte Decke in zwei Theile getheilt. Die Zwischendecke ist unmittelbar über dem stärksten Feuer vielfach durchbrochen. Durch diese Oeffnungen streichen die Feuergase und werden vollständig verbrannt. Sie ziehen dann über den oberen, nicht durchbrochenen Theil des Deckengewölbes hinweg, der dadurch erhitzt wird und durch seine strahlende Wärme die im oberen Theil der Zelle lagernden Kehrichtmassen trocknet. Der entwickelte Wasserdampf und die sonstigen flüchtigen, brennbaren Substanzen können aber nirgend anderswo als nach der Stelle der lebhaftesten Verbrennung und von dieser durch das durchbrochene glühende Gewölbe ziehen. Der Wasserdampf wird

dabei in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt. Letzterer bildet mit dem Kohlenoxyd Wassergas, das lebhaft verbrennt und hohe Temperaturen erzeugt. Der über der Zelle liegende Feuerraum ist durch einen Schieber, der von der Plattform aus zu bedienen ist, in zwei Theile getheilt, wodurch der Feuerzug regulirt werden kann. Der vordere Theil, auf dessen Boden sich die Durchgangsöffnungen befinden, ist gegenüber dem Verbrennungsraum in der Zelle als der sekundäre Verbrennungsort zu bezeichnen. Während dieser mit den gleichen Kammern der übrigen Zellen in keiner Verbindung steht, sind die hinter dem Schieber liegenden Räume derart frei verbunden, dass sie einen Hauptfeuerkanal bilden, in dem die Feuergase zu den Dampfkesseln und von diesen zum Schornstein abziehen. Um die Vortheile, welche die Dampfzuführung zu den glühenden Kehrichtstoffen hinsichtlich deren vollständiger Verbrennung und Erzeugung hoher Wärmegrade hat, noch besser auszunutzen, und gleichzeitig einen kräftigen Luftzug hervorzurufen,

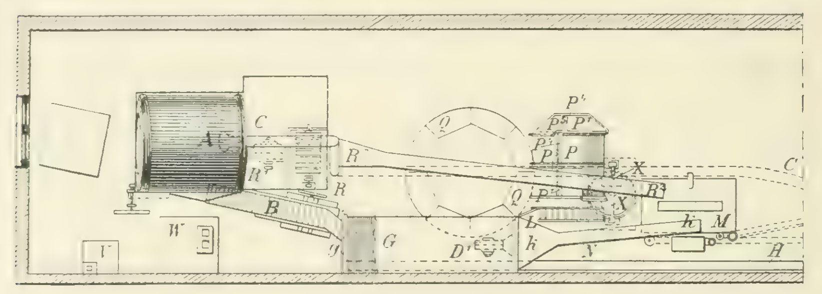


Fig. 79.

ist unter jedem Rost ein Dampfinjektor angebracht, der seinen Dampf von dem Dampfkessel aus erhält und ein Gemisch von Dampf und Luft an die Feuerstelle abgiebt. Es kann hierdurch der Zug nach Belieben verstärkt und eine intensive Verbrennung erzeugt werden. Der Rost ist beweglich, so dass die in den Ofen eingebrachten Kehrichtmassen, dem Verbrennungsfortgange entsprechend, durch ihn nach der Feuerstelle hingeschoben werden und die vorderen Feuerthüren in der Regel nur beim Ausschlacken geöffnet zu werden brauchen.

Andere Apparate zur Aufbereitung von Kehricht sind von J. W. Lodge (D. R. P. 56659) und von der Refuse Disposal Company in London (D. R. P. 53099) angegeben. Nach letzterer werden die Abfälle in die rotirende Siebtrommel A (s. den Grundriss Fig. 79 bis 80) geschüttet. Bei der Drehung derselben werden die grössten der in den Abfällen enthaltenen Gegenstände von den kleineren getrennt und nach dem hinteren Ende der Trommel hin befördert, wo sie mit der Hand herausgehackt und nach ihrer Gattung geordnet werden. Das Papier, die Lumpen und ähnliche Gegenstände gelangen in den Reisswolf R und darauf mittelst des Gebläses R^1 durch die Leitung R^2 in den Ofen M. Die etwa vorhandenen Blechbüchsen und ähnliche Gegenstände werden, wenn man dies wünscht, in den Ofen V befördert, um das Loth und Zinn wieder zu gewinnen; die Matratzen und ähnliche Gegenstände werden in dem Ofen W desinfizirt oder karbonisirt. Die Topfscherben u. dergl. werden in den Kollergang X gebracht, worin

sie zermahlen und, falls erforderlich, mit Kalk gemischt werden können, um Mörtel daraus zu machen. Die Abfälle, welche durch die cylindrische Wandung der Trommel A fallen, gelangen in den Elevator B, durch den sie in das sich drehende Sieb G befördert werden. Die kleineren Gegenstände, die in diesen Abfällen enthalten sind, fallen durch die Maschen des Siebes und werden von dem unteren Theil des Gehäuses dieses Siebes auf ein Transportband H gebracht, durch das sie zu dem Sortirsieb J gelangen. Durch dieses werden der Staub und kleinere Theilchen aus den grösseren Stoffen ausgeschieden. Die kleineren Stoffe fallen durch die Maschen des Sortirsiebes auf eine Rinne, die sie in einen Behälter befördert, der in dem Falle, dass die Anlage an dem Ufer eines Flusses oder Kanals sich befindet, ein Lichterschiff sein kann, durch das der Stoff zu einer Ziegelei befördert werden könnte. Die gröberen Stoffe, welche das Sortirsieb J

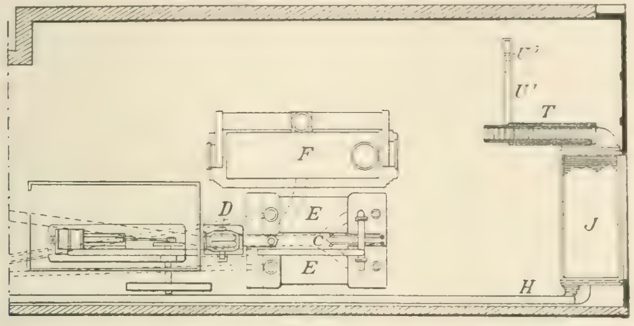


Fig. 80.

an der Austrittstelle verlassen, fallen in den Waschelevator T, aus dem sie schliesslich in eine Fallrinne U^1 kommen. Die bis hieher gelangten Stoffe bestehen hauptsächlich aus kleinen Kohlenstücken, Coksstücken und Löschkohle. Es ist wünschenswerth, alle vegetabilischen Stoffe, wie Kartoffelschalen, die diese Brennmaterialien bisher etwa begleitet haben, zu entfernen. Sie gleiten in Folge ihrer klebrigen Eigenschaften in der Rinne U^1 langsam herab, bis sie die Zwischenräume U^3 erreichen, durch deren einen oder anderen sie in einen Behälter fallen. Die Kohlen, der Coks und ähnliche Stoffe fallen mit einer gewissen Geschwindigkeit in die Rinne U^1 herab und gelangen, über die Durchbrechungen U^3 hinwegsetzend, zu dem anderen Ende der Rinne und von diesem in einen passenden Behälter, aus dem sie nach Bedarf zum Heizen der Kessel $E\,E$ und F entnommen werden können. Das in dieser Weise gewonnene Heizmaterial ist fast genügend, um den Betrieb der Kessel zu ermöglichen. Das Material, welches nicht klein genug war, um durch das Drahtgewebe des Siebes G zu fallen, verlässt es an dem Austrittsende und fällt von dort abwärts. Hierbei wird es von dem Luftstrom getroffen, der, von dem Gebläse D^1 erzeugt, die leichteren Theile von den schwereren trennt. Die letzteren bestehen hauptsächlich aus Papierstücken, Lumpen etc. Diese Gegenstände werden durch die Leitung K in den Ofen M getrieben, in dem sie getrocknet, und aus dem sie nach und nach herausgenommen werden, um später sortirt zu werden, wenn dies erforderlich ist. Hieran schliesst

sich eine Behandlung in Zerkleinerungsapparaten, durch welche sie in gewöhnlicher Weise in Papierbrei umgewandelt werden. Diejenigen Gegenstände, welche an dem Austrittsende des Siebes G herausfallen und schwer genug sind, um von dem Luftstrahl nicht abgelenkt zu werden, fallen in die Rinne L, von welcher sie zu dem Elevator N befördert werden, der sie an ein Sortirsieb abgiebt. In dem letzteren werden die Gegenstände sortirt und an die grossen Flächen der Rinnen P und P^1 abgegeben. Die vegetabilischen oder ähnlichen Stoffe von klebriger Natur bleiben an den Flächen hängen und gleiten langsam nach unten, bis sie die Durchbrechungen P^4 erreichen, durch die sie in Säcke fallen. Das nichtklebrige Material fällt mit einer gewissen Geschwindigkeit in den Rinnen P und P^1 herab, so dass es über die Durchbrechungen P^4 hinwegsetzt und in die Rinnen P^3 und P^5 gelangt. Durch die Rinnen P^3 werden die erwähnten Stoffe auf den langsam sich drehenden Tisch Q befördert, auf welchem sie von Arbeitern sortirt werden.

Peters.

Die künstlichen Düngemittel[1].

Geschichte. Wie weit die Verwendung der Exkremente von Thieren und Menschen als Dünger zurückgeht, entzieht sich unserer Beurtheilung. Im Allgemeinen kann man wohl annehmen, dass sie ebenso alt ist wie der Ackerbau bei den verschiedenen Völkern. Die alten Griechen und Römer kannten und schätzten jedenfalls schon die Exkremente zum Düngen. An den Ufern des Meeres benutzte man ausgeworfene Muscheln, kleine Fische und Tang zu diesem Zwecke. Guano wurde, wie G. de la Vega 1604 schreibt, in Peru schon unter der Regierung der Inkas zur Düngung verwendet, und die ihn produzirenden Vögel genossen staatlichen Schutz.

Die Wirkung des Mistes schrieb schon B. Palissy (1499 bis 1589) seinem Gehalte an löslichen Salzen zu. Malpighi, Mariotte und Lavoisier beschäftigten sich mit der Ernährung und dem Lebensprozess der Pflanzen. Saussure erkannte, dass diese die Kohlensäure zerlegen und aus ihrem Kohlenstoff die organischen und organisirten Gebilde aufbauen können. Nic. Leblanc wies auf die Bedeutung der Ammonsalze auf die Vegetation hin. Trotzdem wurde, besonders von Albrecht Thaer in Deutschland und Mathieu de Dombasle in Frankreich gelehrt, dass der Humus, der durch Fäulniss der organischen Substanz des Stallmistes entstehe, der einzige Pflanzenernährer sei. Die unorganischen Salze, auf deren Bedeutung Sprengel hinwies, sollten nur als Reizmittel wirken. Gegen diese Lehren der Humustheorie trat Liebig 1840 auf und bewies (Agrikulturchemie. 7. Aufl. 1. 14): Die Nahrungsmittel aller grünen Gewächse sind unorganische Substanzen. Die Pflanze lebt von Kohlensäure, Ammoniak (Salpetersäure), Wasser, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Kalk, Bittererde, Kali (Natron), Eisen; manche bedürfen Kochsalz. Der Mist, die Exkremente der Menschen und Thiere wirken nicht durch ihre organischen Elemente auf das Pflanzenleben ein, sondern indirekt durch die Produkte ihres Fäulniss- und Verwesungsprozesses, in Folge Ueberganges des Kohlenstoffs in Kohlensäure und des Stickstoffs in Ammoniak oder Salpetersäure.

Der organische Dünger, welcher aus Theilen oder Ueberresten von Pflanzen und Thieren besteht, lässt sich ersetzen durch die unorganischen Verbindungen, in welche er in dem Boden zerfällt. Der Boden bedarf also, wenn er gleich ertragfähig bleiben soll, eines Ersatzes für die ihm durch die Pflanzen entzogenen Nährstoffe. Dieser Ersatz kann ihm nur werden durch künstlich hergestellte Düngemittel oder geeignete Naturprodukte. Die schon früher, am Ende des vorigen Jahrhunderts, in der Praxis befolgte Düngung mit rohen Thierknochen war an lokale Verhältnisse gebunden und rein empirisch. Erst die Lehren Liebig's führten einen rationellen und allgemeinen Gebrauch künstlicher Düngemittel herbei.

---

[1]) Wilh. Cohn, Die käuflichen Düngemittel, ihre Darstellung und Verwendung. Braunschweig 1883. — P. Wagner, Lehrbuch der Düngerfabrikation. Braunschweig 1877. — S. Pick, Die künstlichen Düngemittel. 2. Aufl. Wien 1887. — M. Barth, Die künstlichen Düngemittel. 2. Aufl. Berlin 1893. — Ludwig Schucht, Die Fabrikation des Superphosphats und Thomasphosphatmehls. Braunschweig 1894. — Fr. Wyatt, The phosphates of America. New York 1892.

Ausser den unorganischen Nährstoffen sind natürlich die Eigenschaften des Bodens, Feuchtigkeit, Wärme und Licht von Einfluss auf die Entwickelung der Pflanzen. Um den Werth der Nährstoffe zu ermitteln, müssen die übrigen Faktoren ausgeschlossen werden. Dies erreichten J. Sachs, Knop, Stohmann, E. Wolff und Nobbe durch Wasserkulturen, andere Forscher, namentlich Hellriegel, durch Kulturen in reinem Quarzsande, der mit Säuren ausgekocht, gewaschen und geglüht war. Letztere Versuche gestatteten zugleich, die Abhängigkeit des Ertrages vom Samengewicht, von der Feuchtigkeit, dem Lichte, der Verdunstung und der Bodentiefe festzustellen. Aus allen Forschungen geht hervor, dass Kali, Kalk, Magnesia, Eisen, Phosphorsäure und Schwefelsäure unter allen Umständen der Pflanze als Nährstoffe zugeführt werden müssen; gewisse physiologische Vorgänge in der Pflanze scheinen an die Anwesenheit des Chlors gebunden zu sein. Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, die zur Entwickelung der Pflanze nothwendig sind, werden aus der Luft und dem Wasser aufgenommen. Der freie Stickstoff der Atmosphäre wird nach den Untersuchungen Boussingault's nicht assimilirt; er muss durch besondere Mikroorganismen erst nitrifizirt werden; nur einige Pflanzen, besonders Papilionaceen, die sogen. „Stickstoffsammler“, können ihn direkt aus der Atmosphäre aufnehmen. Ob neben Salpetersäure auch Ammoniak und gewisse organische Stickstoffverbindungen direkt von der Pflanze aufgenommen werden können, erscheint zweifelhaft.

Durch den Ackerbau wird der Boden besonders des Kalis, der Phosphorsäure und des Stickstoffs beraubt. Alle drei Substanzen müssen ihm durch die Düngung wieder gegeben werden, auch der Stickstoff, da die 12 kg, die dem Hektar Boden jährlich durch Regen, Thau und Schnee aus der Luft zugeführt werden, für die kurze Zeit des Wachsthums unserer Feldpflanzen nicht hinreichend sind.

Demnach hat man zu unterscheiden kali-, stickstoff- und phosphorsäurehaltige Düngemittel und solche, die mehrere dieser Pflanzennährstoffe gleichzeitig enthalten.

1. Kalihaltige Düngemittel.

Geschichte und Vorkommen. So lange die theure Holzasche das einzige kalihaltige Naturprodukt war, das zu Düngungszwecken herangezogen werden konnte, blieb die Verwendung auf einige besonders waldreiche Gegenden beschränkt. Auch die aus der Schlempe der Zuckerfabriken gewonnene Pottasche vermochte sich keinen rechten Eingang zu verschaffen. Da wurden im Jahre 1839 die Steinsalzlager bei Stassfurt erbohrt und liefern nun seit ungefähr 30 Jahren genügende Mengen kalihaltiger Düngemittel zu mässigem Preise. Vor einigen Jahren ist im Wipperthale zwischen Sondershausen und Jecha ein Kalilager aufgefunden worden, das dem Stassfurter an Mächtigkeit nicht nachstehen soll. Die Bergwerke bei Kalusz (Galizien) versorgen besonders Oesterreich-Ungarn, die Donauländer und Südwest-Russland mit Düngesalz.

Die Gewinnung der Kalisalze ist im Bd. I dieses Werkes behandelt, auf den verwiesen sei [1]).

Verwendete Salze und Düngung damit.

Am meisten dürfte jetzt zu Düngzwecken Kainit, der aus Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid besteht, verwendet werden. Der rohe Kainit von Stassfurt hat einen Durchschnittsgehalt von 22 bis 24 % Kaliumsulfat (oder 12 bis 13 % Kali), der von Kalusz von 16 %. Aus ihm wird das gereinigte Kaliummagnesiumsulfat dargestellt, mit dem sehr günstige Resultate erzielt wurden. Von Stassfurt werden ferner angeboten: Kaliumsulfat (70 bis 80 %ig), rohes Kaliumsulfat, aus den Rückständen der Chlorkaliumfabrikation hergestellt, mit vorwiegendem Chlorgehalte, der

---

[1]) Dasselbe gilt von Salpeter und Ammoniumsulfat.

Kalidünger oder die rohe Kalimagnesia, der durch Calciniren des Kainits erhalten wird, und die konzentrirten Kalisalze, die durch Vermischen von rohem Kaliumsulfat mit hochprozentigem Kaliumchlorid oder durch Calciniren des geringgradigen Kaliumchlorids gewonnen werden und dreifach konzentrirt mit 30 bis 32 %, vierfach mit 41 bis 42 % und fünffach konzentrirt mit 50 bis 52 % garantirtem Kali in den Handel kommen. Das von Douglashall durch Behandlung von Karnallit mit Magnesiumchloridlaugen hergestellte Fertilizer enthält 80 % Kaliumchlorid.

Zur Verhütung von Stickstoffverlusten beim Aufbewahren des Mistes in Folge der Bildung von Ammoniumkarbonat kann an Stelle des Kainits der viel billigere Karnallit (Magnesiumkaliumchlorid) oder auch Kieserit (Magnesiumsulfat) verwendet werden, der besser wirkt als der vielfach gebrauchte Gyps.

Der Kalidüngung bedürfen besonders Tabak, Klee, Kartoffeln und Rüben, von Bodenarten Moorböden und leichte Sandböden. Ueber ihren Werth gehen die Ansichten sehr auseinander. Magnesiasalze sollen nachtheilig für die Pflanzen sein; Chloride lösen die Pflanzennährstoffe des Bodens und führen sie so in den Untergrund; Magnesia- und Kaliverbindungen zersetzen, besonders bei Gegenwart von Kalk, die Silikate des Bodens. A. Mayer will deshalb die Zufuhr von Kali auf den Acker möglichst einschränken und es für die oben angeführten Kalipflanzen nur als kohlensaures oder humussaures Salz zulassen. M. Maercker dagegen stellt die Chlorverbindungen des Kalis den schwefelsauren an Werth mindestens gleich. Die Beimengungen in den Düngersalzen sollen indirekt die Nährstoffe im Boden lösen und deren Feuchtigkeit reguliren. Jedenfalls sind sie unschädlich, wenn schon im Anfange des Jahres damit gedüngt wird. Unersetzlich sind die Kalisalze in Verbindung mit Thomasschlacke für Moorböden; die Kalidüngung kann in günstigen Fällen die Erträge um 600 % steigern; auf leichten Sandböden befördert sie beim Anbau von Leguminosen, Lupinen und Hackfrüchten die Zuführung des Stickstoffs. Wie grossen Nutzen sie auf Kaffeeplantagen, Tabakfeldern, Klee- und Maisfeldern, sowie Baumwollenpflanzungen stiften, beweist der Export nach Ceylon und Amerika.

2. Stickstoffhaltige Düngemittel.

Unorganische stickstoffhaltige Düngemittel sind Chilesalpeter und Ammoniumsulfat.

a) Chilesalpeter.

Vorkommen, Entstehung und Geschichte. Der Chilesalpeter findet sich in Thon- und Sandlagern, in einem Gesteine Caliche mit Kochsalz und anderen Verbindungen gemengt bei Iquique und Tarapaca am Fusse der Anden und bei Taltal in der Provinz Antofagasta in Peru. Er ist vielleicht aus stickstoffhaltigem Seetange entstanden. Der Reichthum Chiles an Salpeter wurde 1895 von Campana auf 1600 Millionen Quintal geschätzt. Angewendet wird er in Deutschland seit etwa 25 Jahren, in England schon viel länger.

Guter Chilesalpeter des Handels enthält 95 bis 96 % Natriumnitrat oder 15 bis 16 % Stickstoff.

Anwendung findet Chilesalpeter besonders als Kopfdünger im Frühjahre für Weizen und für Sommergetreide, zur Düngung von Zuckerrüben und Kartoffeln. Ihn gleich bei der Bestellung mit auszustreuen, ist unvortheilhaft, da er dann leicht durch Regen weggeschwemmt wird, während er später von dem schon etwas entwickelten Wurzelsysteme schnell aufgenommen werden kann.

Seine Wirkung beruht darauf, dass er den Pflanzenwurzeln Salpetersäure in Form eines löslichen Salzes zuführt. Er vermehrt die Wasserverdunstung der Gewächse, wodurch er wahrscheinlich eine schnellere und leichtere Aufnahme der Nährstofflösung begünstigt. Weil er die mineralischen Bodenbestandtheile, besonders die Phosphorsäure löst, sollten mit ihm gleichzeitig Phosphate verwendet oder auf andere Weise der Boden wieder an Mineralstoffen angereichert werden. Bei Trockenheit verkrustet der Chilesalpeter den Boden. Ein Gehalt an Perchlorat ist nach B. Sjollema (Chem.-Z. 20. 1002) schädlich, besonders für Roggen. Da fast aller Salpeter Perchlorat enthält, sollte man nach Maercker (Ill. Landw. Z. 18. 51) einen Gehalt von 1,5 % Perchlorat als zulässig erachten.

Als werthvollen Ersatz des Chilesalpeters betrachtet C. Faure (Compt. rend. 128. 463) das Calciumcyanat, dem er eine Zukunft zuschreibt, da es im elektrischen Ofen leicht hergestellt werden könne. H. Mehner (D. R. P. 87498) schlägt an Stelle der zu leicht löslichen Salze, die im Boden nur kurze Zeit gehalten, das Stickstoffsilicium vor, bei dessen Verwendung sich die Transportkosten vermindern. Es wird durch Feuchtigkeit und schwache Säuren in Kieselsäure und Ammoniak zerlegt.

b) Ammoniumsulfat[1].

Geschichte und Zusammensetzung. Das Ammoniumsulfat wird seit ungefähr 30 Jahren in Deutschland zur Düngung verwendet.

Das weisse oder durch Spuren von Theer oder dessen Zersetzungsprodukte grau, gelblich oder braunröthlich gefärbte Handelsprodukt enthält gewöhnlich etwa 21 bis 25 % Stickstoff. Es muss frei von Ammoniumrhodanid sein, das auf die Pflanzen schädlich wirken würde. Ist dieses Salz vorhanden, wie im „Rohammoniak", der Laming'schen Masse der Gasfabriken, so muss man kompostiren und lange vor der Einsaat ausstreuen (E. Heiden, Leitfaden der gesammten Düngerlehre und Statik des Landbaues; 3. Aufl. von H. Gräfe. Hannover 1892. S. 166). Es werden dann die Rhodanverbindungen zerstört und ausgewaschen und gleichzeitig wird das Eisenoxydul oxydirt.

Anwendung findet das Ammoniumsulfat meist im Gemenge mit Superphosphaten.

Seine Wirkung beruht darauf, dass das Ammoniak im Boden durch Mikroorganismen in Salpetersäure übergeführt wird. Während der Chilesalpeter besonders für die erste Wachsthumszeit der Pflanzen nützlich ist, wirkt das Ammoniumsulfat langsamer aber nachhaltiger. Daher empfiehlt es sich am meisten bei Winterfrüchten. Sommerfrüchte in schwerem, kalkarmem Boden müssen schon im Herbste damit gedüngt werden.

c) Organischen Stickstoffdünger.

Die organischen Stickstoffdünger, nämlich Blut-, Horn- und Ledermehl haben als Düngemittel weniger Bedeutung als Chilesalpeter und Ammoniumsulfat. Sie wirken ebenfalls dadurch, dass ihr Stickstoff bei der Verwendung direkt oder mit Ammoniak als Zwischenprodukt in Salpetersäure übergeführt wird. Die Verflüchtigung eines

---

[1]) Vergl. über seine Gewinnung ausser Bd. I auch vorstehend unter Verarbeitung der Abwässer.

Theils des Stickstoffs bei der Fäulniss in ungebundener Form oder in Gestalt amidartiger Verbindungen soll durch Zusatz von Gyps oder Kainit vermieden werden.

1. Zur Herstellung von Blutmehl lässt man das Blut entweder sogleich gerinnen oder trennt erst das Serum ab und trocknet den Blutkuchen auf Darren. Die muschligen, oft hornähnlichen festen Stücke des getrockneten Blutes sind Handelsartikel. Sie enthalten etwa 14 % Stickstoff, neuerdings häufig darüber, und ½ bis 1 % Phosphorsäure. Vor ihrer Verwendung werden sie fein gemahlen.

Blutmehl wird allein oder im Gemische mit anderen Düngemitteln verwendet.

2. Das Hornmehl mit ca. 14 % und mehr Stickstoff, das aus Hörnern, Klauen und Hufen durch Einwirkung gespannter Wasserdämpfe, Trocknen und Mahlen gewonnen wird, findet besonders in der Gärtnerei Verwendung.

3. Viel geringwerthiger ist das Ledermehl, da es nur 7 bis 10 % Stickstoff enthält und schwierig fault, so dass seine Wirkung eine dreimal langsamere als die des Hornmehls ist. Es wird aus Lederabfällen durch Dämpfen, Darren und Mahlen hergestellt. Zum Zerkleinern hat sich der von F. Droncke angegebene und von Max Friedrich & Co. hergestellte Reisswolf bewährt, der sich vom Desintegrator dadurch unterscheidet, dass er nicht nur schlagend, sondern auch reissend und schneidend wirkt und nur ein Paar Körbe besitzt.

3. Phosphorsäurehaltige Düngemittel.

An Phosphorsäure enthält selbst ein reicher Boden in Deutschland nicht mehr als 0,1 bis 0,3 %; entzogen werden ihm aber nach Hasenclever durch die Landwirthschaft jährlich an 640000 Tonnen Phosphorsäure, woraus erhellt, welche Bedeutung den phosphorsäurehaltigen Düngemitteln zukommt. Am ausgedehntesten ist die Verwendung der Superphosphate. Das Thomasphosphat bürgert sich von Jahr zu Jahr mehr ein. Den Grad der Assimilirbarkeit der verschiedenen Phosphate bestimmt G. Paturel (Ann. agronom **21**. 325; Chem.-Z. **19**. 293) durch Behandeln mit verdünnter Citronensäurelösung.

a) Superphosphat.

Theorie der Fabrikation. Alle Materialien, die zur Superphosphatfabrikation verwendet werden, enthalten die Phosphorsäure als Tricalciumphosphat. Da dieses wegen seiner Unlöslichkeit von den Pflanzen nicht in genügendem Maasse [1]) aufgenommen werden kann, muss es aufgeschlossen, d. h. in wasserlösliches Monocalciumphosphat übergeführt werden [2]). Dies geschieht durch Behandeln mit Schwefel-

[1]) Eine geringe Nutzbarmachung der natürlichen Phosphate findet nach E. Pollacci (Rendic. del R. Ist. Lomb. 27. 15; Chem.-Z. Rep. 19. 5) statt, da kohlensäurehaltiges Wasser in ziemlichem Maasse lösend auf die Gesteine wirkt. Wirksam ist dabei auch die Eigenschaft der Wurzeln, Kohlensäure auszudunsten. In Hochmoorböden liefern die mineralischen Phosphate ausgezeichnete Erträgnisse.

[2]) Von den absorbirenden Bestandtheilen des Bodens wirken nach M. Gerlach (Landw. Versuchsst. 46. 201) Eisenoxyd- und Thonerdehydrat am energischsten auf wasserlösliche Phosphorsäure.

säure. Dabei wird zunächst ein Theil des Tricalciumphosphats unter Bildung von Calciumsulfat zersetzt:

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 + 6\,H_2SO_4 + 12\,H_2O$$
$$= Ca_3(PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4 + 6\,(CaSO_4, 2\,H_2O).$$

Die gleichzeitig frei gewordene Phosphorsäure wandelt dann langsam das übrige Tricalciumphosphat in Monocalciumphosphat um:

$$4\,H_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O = 3\,[CaH_4(PO_4)_2, H_2O].$$

Das Gemenge von Monocalciumphosphat mit Gyps heisst Superphosphat. Hat man nicht genügend Schwefelsäure (1,38 Thle. auf 1 Thl. unlöslicher Phosphorsäure) verwendet, so wird ein Theil des Monocalciumphosphats durch unverändertes Tricalciumphosphat in unlösliches Dicalciumphosphat übergeführt:

$$CaH_4(PO_4)_2, H_2O + Ca_3(PO_4)_2 + 7\,H_2O = 4\,(CaHPO_4, 2\,H_2O).$$

Es findet ein Zurückgehen der Superphosphate, d. h. eine Verminderung der wasserlöslichen Phosphorsäure oder, da das Dicalciumphosphat in Ammoniumcitrat löslich ist, eine Vermehrung der citratlöslichen statt.

Dasselbe tritt auch ein, wenn zwar alles Tricalciumphosphat in Monocalciumphosphat umgesetzt wurde, im Rohmateriale aber Eisen in irgend einer Form (als phosphorsaures Oxydsalz oder freies Oxyd oder Oxydul oder in Verbindung mit Schwefel) vorhanden war. Durch übermässige Schwefelsäure bildet sich freie Phosphorsäure und Ferrisulfat. Letzteres wirkt auf das Monocalciumphosphat nach folgender Gleichung ein:

$$3\,CaH_4(PO_4)_2 + Fe_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O$$
$$= 2\,(FePO_4, 2\,H_2O, 2\,H_3PO_4) + 3\,CaSO_4.$$

Das saure Ferriphosphat wird leicht in neutrales Salz zerlegt, das allmälig unlöslich wird, da das anfangs amorphe Calciumsulfat mit der Zeit krystallinisch wird und dabei dem Ferriphosphat das Konstitutionswasser entzieht. Phosphat mit 2% Eisenoxyd kann unbedenklich verwendet werden. 3 bis 4% sind auch noch löslich zu erhalten. Mehr Eisenoxyd aber macht das Rohmaterial zu einem schlechten. Die Gegenwart der Thonerde ist nach neueren Untersuchungen Stoklasa's, Schucht's und Smetham's (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 112) ohne Bedeutung. Basische Kalisalze können durch die in ihnen enthaltenen Magnesiumverbindungen ein Zurückgehen der Phosphorsäure veranlassen.

Ein gewöhnlicher Nebenbestandtheil der Rohmaterialien ist Calciumkarbonat, das die Anwendung grösserer Mengen Schwefelsäure, als sie zum Aufschliessen des reinen Phosphats nöthig wären, bedingt. Die Gegenwart kleinerer Mengen Calciumkarbonat (bis zu 5%) ist für den Prozess aber trotzdem vortheilhaft, da durch die Entwickelung der Kohlensäure die Masse aufgelockert und erwärmt wird. Man setzt deshalb sogar, wenn nöthig, dem Rohmateriale noch karbonathaltige Substanzen zu.

Geschichte der Verwendung. Zuerst versuchte man, die feingemahlenen rohen Phosphate direkt zur Düngung zu gebrauchen oder im Gemenge mit Stallmist nutzbar zu machen. Es zeigte sich aber bald, dass weder die Bodenbestand-

theile (Kohlensäure und Salze), noch die stickstoffhaltigen Verbindungen humoser Substanzen im Stande sind, die Phosphate aufzuschliessen. Bei der Düngung von Mooren kann allerdings ein vorheriges Aufschliessen umgangen werden, da ihr grosser Gehalt an freier Humussäure und an Schwefelverbindungen, die sich zu Schwefelsäure oxydiren, dieses hinreichend bewirkt. (Vergl. hierzu S. 367, Anm. 1.)

Die Zersetzung mit Schwefelsäure ist zuerst für Knochenmehl von Liebig empfohlen, bald darauf auch auf mineralische Phosphate ausgedehnt (Engl. P. 9353, 1842) und 1843 in England, seit etwa 40 Jahren in Deutschland in der Fabrikpraxis ausgeführt worden. Lawes in Deptford stellte zuerst 1843 Superphosphat, hauptsächlich aus Koprolithen, als Handelswaare [1]) her. Ihm folgten in Deutschland: 1850 Stackmann & Retschy in Lehrte; bis 1857 G. C. Zimmer in Mannheim, Gunter, Schröder & Cie. in Harburg und H. & E. Albert in Biebrich; Ende 1862 E. Güssefeld in Hamburg, der zuerst Bakerguano und 1863 Ohlendorff & Cie. in Hamburg, die zuerst Peruguano aufschlossen.

α) Rohmaterialien zur Superphosphatfabrikation.

Die Rohmaterialien der Superphosphatfabrikation sind entweder natürliche Phosphate (Koprolithen und Osteolithen, Phosphorite, Zersetzungsprodukte des Korallenkalks und phosphatische Guanos) oder Kunstprodukte (Knochenmehl, Knochenkohle und Knochenasche). Da die Güte der Superphosphate nicht so sehr von der Art der Fabrikation als von den mehr oder weniger geeigneten Rohmaterialien abhängt, sollen letztere hier ausführlicher besprochen werden.

Natürliche Phosphate.

Die Koprolithen sind die versteinerten Exkremente vorweltlicher fleischfressender Thiere.

Sie finden sich besonders im oberen Keuper, im Lias und in der Kreide, am reichlichsten in England bei Felixstow, Sutton und Walton in den Grafschaften Norfolk und Suffolk, ferner in der norddeutschen Tiefebene, z. B. bei Helmstedt in Braunschweig, am Harze in der Umgebung von Vienenburg und Harzburg, in Böhmen, Frankreich und Russland.

Ihre wechselnde Zusammensetzung zeigen folgende Analysen [2]):

	1	2	3	4	5	6	7	8 Kern	Ueberzug
Feuchtigkeit	0,79	1,74	} 2,95	2,30	} 4,00		—	—	—
Gebundenes Wasser und organische Substanz	3,24	1,04		1,50		7,4	—	—	—
Phosphorsäure [1])	21,27	17,69	27,76	26,05	—	25,7	0,10	15,15	9,37
Kalk	35,38	31,12	41,88	43,68	—	30,2	36,36	32,62	11,37
Kohlensäure [2])	5,25	5,13	7,10	} 18,70	—	3,8	23,74	12,95	8,61
Schwefelsäure	0,89	0,85	} 10,56		Spur	2.1	0,35	0,82	Spur
Fluor und Verlust	2,08	4,96			—	—	2,01	3,51	3,31
Magnesia	0,25	0,56			—	—	0,29	1,04	0,62
Eisenoxyd	3,63	3,52			—	7,1	} 5,50	5,17	10,88
Thonerde	3,66	4,94			—	6,5			
Sand	23,56	28,45	9,75	7,77	—	13,0	28,43	26,14	50,04
Kieselsäure, löslich	—	—	—	—	5,79	3,6	3,37	2,14	5,90
[1]) Entsprech. $Ca_3(PO_4)_2$	46,43	38,61	60,60	56,87	70,90	—	0,22	33,07	20,46
[2]) „ $CaCO_3$	11,93	11,66	16,14	—	10,28	—	53,95	29,43	19,57

[1]) Für eigenen Bedarf hatte es schon früher Fleming in Barochan gethan (s. Ludwig Schucht a. a. O. S. 1).

[2]) 1 und 2 von Boulogne nach A. Völcker; 3 vom Rhonethal bei Belle-

Die Koprolithen, deren Phosphorsäuregehalt eine Verarbeitung lohnend erscheinen lässt, werden gesiebt und durch Waschen weiter gereinigt.

Fossile Knochen von Olkusz nahe der schlesischen Grenze enthielten nach Krocker 34,18 % Phosphorsäure, 46,37 % Kalk, 4,33 % Kohlensäure, kein Eisenoxyd und keine Thonerde.

Phosphorite heissen die faserigen bis dichten Varietäten des Apatits, eines Tricalciumphosphats mit wechselnden Mengen Calciumchlorid und -fluorid. Sie sind gelb, braun und grau in den verschiedensten Nuancen und Uebergängen und finden sich in nierenförmigen, feinfaserigen Knollen im mürben Kalkstein bei Amberg, nierenförmig, stalaktitisch, als Ueberzug und Bindemittel von Breccien, in Nestern und Lagern im Lahnthale, da wo Schalsteine sich mit Kalksteinen und Dolomiten berühren. Sie werden vor dem Behandeln mit Schwefelsäure gewaschen und gemahlen.

Die Fundstellen sind äusserst zahlreich; von technisch wichtigeren seien folgende erwähnt:

In Deutschland kommt Phosphorit besonders in der Lahn- und Dillgegend in einem bis zu 6 m mächtigen Lager vor, das zuerst von V. Meyer im Jahre 1864 erschlossen wurde, nachdem schon früher mehrfach Phosphorit entdeckt worden war. Die verhältnissmässig geringe Menge löslicher Phosphorsäure (etwa 12 %), die diese Phosphorite geben, ihr bedeutender Gehalt an Fluor, Eisenoxyd und Thonerde machen ihre Verarbeitung nicht angenehm und leicht. Nach Karmrodt schwankt der Gehalt an Phosphorsäure zwischen 2,50 und 34,69, der an Kalk zwischen 4,04 und 57,50 %, während der an Eisen- und Manganoxyd bis zu 26,98 % betrug. In Durchschnittsproben ganzer Ladungen fand A. Völcker:

	1	2	3
Feuchtigkeit und gebundenes Wasser	1,78	2,74	2,91
Phosphorsäure [1])	35,73	30,91	30,24
Kalk	44,22	43,81	41,58
Magnesia	0,42	—	—
Eisenoxyd	7,38	6,66	8,86
Kohlensäure [2])	1,65	2,18	1,89
Thonerde und Fluor	5,34	8,45	3,90
Unlösliches	3,48	5,25	10,62
[1]) Entsprechend $Ca_3(PO_4)_2$	77,99	67,48	66,01
[2]) „ $CaCO_3$	3,75	4,95	4,22

Knolliger Phosphorit, fälschlich als Koprolith bezeichnet, der sich als Begleiter des Eisensteins bei Gross-Bülten und Adenstedt in Hannover findet, enthielt nach Wicke u. a. 33,33 % Phosphorsäure, 2,45 % Kohlensäure, 42,06 % Kalk, 6,98 % Eisenoxyd, 3,56 % Thonerde, 25 % Calciumfluorid.

Bei Hörde in Westphalen findet sich schwarzer Phosphoritschiefer in 10 bis 15 cm dicker Schicht in einem 80 cm mächtigen Flötz von Blackband. Er enthält etwa 20 % Phosphorsäure neben 18 % Eisenoxydul und wird, um dieses in Oxyd überzuführen und Kohle, Schwefel etc. zu entfernen, vor seiner Verwendung erst geröstet.

Oesterreich-Ungarn besitzt Phosphoritlager in Galizien und in Schwarzenthal bei Johannisbad in Böhmen.

---

garde nach demselben; 4 von Cambridge nach demselben; 5 von der Küste von Suffolk nach Herapath; 6 aus dem Kreise Helmstedt nach Hosäus; 7 und 8 von Teplitz nach Stocklasa.

In Frankreich finden sich Phosphorite in den Departements Nord, Maas, Ardennen, Cher, de l'Ain, besonders aber Tarne et Garonne und Lot et Aveyron. Die Phosphate des Lotthales sollen nach A. Völcker äusserlich im Allgemeinen denen des Lahnthales ähneln. Die Zusammensetzung von Materialien aus verschiedenen Fundorten zeigt folgende Tabelle [1]):

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Glühverlust	—	—	—	—	—	—	25,10	15,00	9,60	25,55
Feuchtigkeit } Gebundenes Wasser	1,78	2,91	—	—	—	—	—	—	—	—
Phosphorsäure [1])	35,73	30,24	38,00	32,94	38,39	11,38	21,10	18,72	22,03	20,35
Kalk	44,22	41,58	51,47	—	46,05	13,42	50,89	31,00	29,33	51,60
Magnesia	0,42	—	—	—	—	—	—	2,10	Spur	—
Eisenoxyd	7,38	8,86		—	} 1,60	1,20	1,20	4,30	11,30	0,90
Thonerde	} 5,34	3,90	—	—			—	—	—	—
Fluor			—	—	—	—	—	—	—	0,18
Kohlensäure [2])	1,65	1,89	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	2,12	0,12
Unlösliches	3,48	10,62	1,00	4,70	13,96	74,00	1,65	27,98	23,80	1,30
[1]) Entsprech. $Ca_3(PO_4)_2$	77,99	66,01	82,6	71,2	—	—	46,06	40,88	48,09	44,43
[2]) „ $CaCO_3$	3,75	4,22	—	—	—	—	—	—	—	—

Von Bedeutung sind neuerdings die Sommephosphate geworden, die aber sehr viel Eisenoxyd und Thonerde enthalten.

Belgien hat bei Ciply und Ghlin Lager von Phosphaten mit 25,45 bis 49,08 % Calciumphosphat und 40,55 bis 63,86 % Calciumkarbonat. Das Lager bei Lüttich, das seit 1884 bekannt ist, aber erst seit etwa 4 Jahren technisch ausgenutzt wird, soll 700000 t Phosphate mit durchschnittlich 50 bis 60 % Calciumphosphat und wenig Eisen und Thonerde enthalten.

In England findet man Phosphatschiefer und Phosphatkalk mit 28,68 bis 40,75 % Calciumphosphat bei Cwmgyneu im nördlichen Wales.

Phosphorit mit 83,90 bis 92,30 % Calciumphosphat kam in unbedeutender Menge von Snarum und Krageröe in Norwegen.

Millionen von Hektaren im mittleren und südlichen Russland werden von Phosphoritlagern eingenommen. Das Material enthält aber meist bis zur Hälfte und mehr Sand und unlösliche Bergart. Nur die podolischen Phosphorite machen eine Ausnahme. Schwackhöfer fand im Durchschnitte von 25 verschiedenen Fundstellen: 74,2 % Calciumphosphat, 6,9 % Calciumkarbonat neben wenig Eisenoxyd und Thonerde.

Spanien besitzt in der Provinz Estremadura die grössten und werthvollsten Phosphoritlager Europas. Ihr Vorhandensein war schon am Ende des 18. Jahrhunderts bekannt, doch begann die Entdeckung abbauwürdiger Lager erst in den sechziger Jahren dieses Jahrhunderts. Sie nehmen einen dreieckigen Raum von etwa 16800 qkm ein, der von Prebejos, Marvas, Albuquerque und Logrosan begrenzt wird. Die Lager im devonischen Kalk bei Cáceres werden im Minimum auf 1300000 t, die im cambrischen Schiefer bei Logrosan im Minimum auf 396944 t geschätzt. Grosse Mengen finden sich auch im Granit bei Zarga la Major und Malpartida. Form, Struktur und Farbe sind sehr verschieden.

Durchschnittsproben der einzelnen Fundorte zeigten folgende Zusammensetzung:

---

[1]) 1 und 2 Durchschnittsproben ganzer Ladungen von Lotphosphat nach A. Völcker; 3 und 4 aus den Tarne et Garonne- und Lot-Departements nach Bobierre; 5 und 6 aus dem Departement du Cher nach Peneau; 7 aus den Ardennen-Departements nach Nivoit; 8 und 9 aus den Maas-Departements nach demselben; 10 aus Mons nach demselben.

	Apatite aus dem Granit		Strahlig-krystallinischer Phosphorit aus dem Granit				Erdig-faseriger Phosphorit				Schaliger Phosphorit aus dem Kalk	Erdiger Phosphorit aus dem Kalk		
	Krystalle	Krystallinisch					aus den Schiefern			aus dem Kalk				
Phosphorsaurer Kalk	93,82	89,68	78,00	87,28	78,16	76,90	87,32	87,21	86,69	74,40	80,77	84,04	79,46	40,78
Fluorcalcium	5,44	5,38	7,58	1,62	2,18	2,19	6,16	8,00	6,52	3,08	1,03	5,05	4,53	2,51
Chlorcalcium	0,31	—	0,47	Spur	0,16	0,13	—	—	Spur	—	Spur	Spur	0,05	Spur
Kohlensaurer Kalk	—	—	6,82	8,41	11,30	9,55	—	1,16	—	20,45	17,00	—	13,64	3,18
Schwefelsaurer Kalk	—	—	0,20	Spur	0,92	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—
Kieselsäure	0,30	1,90	5,70	2,00	5,60	10,00	1,80	2,00	5,80	1,10	0,10	10,00	0,20	52,65
Thonerde	—	1,30	—	—	Spur	—	Spur	—	Spur	—	—	Spur	—	—
Eisenoxyd	—	1,15	0,32	0,20	1,10	0,40	1,80	0,84	0,62	0,50	0,08	0,43	0,90	0,31
Mangansuperoxyd	—	0,39	0,40	0,30	Spur	0,37	0,36	Spur	Spur	Spur	—	Spur	Spur	Spur
Feuchtigkeit	—	—	—	—	0,25	0,25	2,30	0,15	—	0,05	0,85	0,10	0,90	0,30
Sonstiges	0,13	0,19	0,44	0,20	0,34	0,22	0,27	0,64	0,37	0,42	0,17	0,38	0,33	0,26

In Tunesien wurden 1888 Phosphatlager in dem Gebirgsmassiv Zimra, Sedja und Stah im Westen von Gafsa entdeckt (Chem.-Z. **15**. 1642). Sie sollen bei einer Mächtigkeit von 8 bis 12 m etwa 50 km lang sein und 54 bis 60 % $Ca_3(PO_4)_2$ enthalten, das durch Waschung auf 62 % angereichert werden kann. Die ausbeutbare Menge wird auf etwa 6 Millionen Tonnen geschätzt.

Algier enthält Lager eines den Flusspebbles (siehe unten) gleichwerthigen Phosphats, das ziemlich reich an organischen Substanzen von penetrantem Geruch beim Aufschliessen ist. Die wichtigsten Minen liegen bei Tébessa (vergl. Chem. Zentralbl. 1895. II. 374 und Berg- u. Hüttenm.-Z. 1895. 428). Im Phosphat von Bourgie fanden H. und A. Malbot (Compt. rend. **121**. 442) viel wasserlösliche Phosphorsäure, so dass seine Zusammensetzung sich derjenigen der Superphosphate nähert. Auch bei Kayes im Senegalgebiete sind Lager von bedeutender Ausdehnung vorhanden.

Phosphorit von Canada, der für die Superphosphatfabrikation wegen des Fehlens von Calciumkarbonat werthvoll ist, enthielt nach A. Völcker:

	1	2	3	4	5	6
Feuchtigkeit	0,62	0,10	0,11	1,09	0,89	1,83
Phosphorsäure [1]	33,51	41,54	37,68	30,84	32,53	31,77
Kalk	46,14	54,74	51,04	42,72	44,26	43,62
Eisenoxyd, Thonerde, Fluor	7,83	3,03	6,88	13,32	12,15	9,28
Unlösliches	11,90	0,59	4,29	12,03	10,17	13,50
[1]) Entsprechend $Ca_3(PO_4)_2$	73,15	90,68	82,25	67,32	71,01	69,35

In Süd-Carolina finden sich, meist an den Ufern der Flüsse und Seeen, eingelagert im Lehm oder Sand auf einer Fläche von 70 Meilen in der Länge und 30 in der Breite bei 1 bis 6 m Mächtigkeit, ziemlich weiche, hellgelbe oder bräunliche Knollen von Phosphorit. Die Lager werden seit etwa fünf Jahren ausgebeutet. Einige Analysen A. Völcker's ergaben:

	Süd-Carolina-Land-phosphat			Süd-Carolina-Fluss-phosphat		
	1	2	3	4	5	6
Feuchtigkeit	5,38	7,40	10,30	4,07	1,56	2,58
Gebundenes Wasser . . .	1,79					
Phosphorsäure [1]	24,66	26,50	22.06	28,44	26,89	25,31
Kalk	37,18	37,20	37.24	45,07	42,28	39,37
Magnesia	0,76					
Eisenoxyd	4,15					
Thonerde	4,90					
Kohlensäure [2]	4,08	16,27	15,45	15,16	18,47	16,19
Schwefelsäure	—					
Chlornatrium	—					
Fluor und Sonstiges . . .	2,05					
Sand	15,05	16,63	14,95	7,26	10,80	16,55
[1]) Entsprechend $Ca_3(PO_4)_2$	53,83	57,85	48,16	62,09	58,70	55,25
[2]) „ $CaCO_3$.	9,27	—	—	—	—	—

Das jetzt am meisten auf den Markt kommende Phosphat ist das von Florida, dessen Lager 2500 Mill. Ctr. Phosphat enthalten sollen. Man kann 3 Arten unterscheiden (Eng. a. Min. J. **1891**. 210; Chem. J. **1891**. 179; Chem.-Z. **19**. 706): 1. homogenen, aus hell gefärbtem Calciumphosphat bestehenden Phosphorit, der die Oberfläche der mittleren Tertiärkalkformation bildet und sich z. B. bei Dunellon in mehr als 30 Fuss Mächtigkeit findet, mit durchschnittlich 83 % (bezw. 75 bis 82) $Ca_3(PO_4)_2$, 4,5 % $CaCO_3$ und 2 bis 3 % Sesquioxyden; 2. Phosphorit, der aus einem Konglomerat von Apatitstückchen in einer Grundmasse von Phosphoritsand, Mergel, Sand oder Thon besteht, auf der Oberfläche des Kalksteins in 20 bis 30 Fuss Mächtigkeit liegt und häufig den älteren homogenen Phosphorit bedeckt (Landpebble), mit 73 bis 75 % (bezw. 65 bis 70) $Ca_3P_2O_8$ und 3 % Sesquioxyden; 3. Flussphosphorit, der aus einem Konglomerat der beiden vorigen Klassen besteht, grosse und leicht abbaubare Lager in den Flussbetten bildet (Flusspebble) mit 55 bis 65 % $Ca_3P_2O_8$ und 3 % Sesquioxyden. In Florida sollten 1895 an 70 Gesellschaften mit einem Kapitale von 200 Mill. Mark arbeiten.

Von diesem weissen bis gelblichen Phosphat unterscheidet sich das von Tenessee schon äusserlich stark durch seine dunkelgraue bis schwarze Farbe. v. Grueber (Chem.-Z. **19**. 707) fand darin: 69,85 % $Ca_3P_2O_8$, 6 % $CaCO_3$, 4 % $CaSO_4 + 2\,H_2O$, 1,50 % Fe_2O_3, 0,80 % Al_2O_3, 7,95 % MgO, $CaFl_2$ und Alkalien, 1,95 % SiO_2, 4.05 % Pyrit, 3,15 % organische Substanz und 0,75 % Feuchtigkeit. Nach anderen Angaben (Chem. Ind. **20**. 146) soll das Phosphat schwach gelblich oder grau sein und im Gehalte an $Ca_3P_2O_8$ von 60 bis zu 81 % schwanken. Das Centrum des Hauptvorkommens und zugleich die abbauwürdigste Stelle des Lagers liegt bei der Stadt Mount-Pleasant in dem südlichen Theil von Maury-County in Schichten von 3 bis 8 Fuss Dicke.

Curaçao-Phosphorit von der grossen Curaçao-Insel vor dem Golfe von Venezuela enthält viel Phosphorsäure (durchschnittlich 40 %) und sehr wenig Eisenoxyd und Thonerde (nie über 2 %).

Redonda- und Alta-Vela-Phosphat von den kleinen Antillen, die hydratisches Thonerdephosphat und Eisenphosphat enthalten mit 10,86 bis 38,52 % Phosphorsäure, liefern durch Versetzen der schwefelsauren Lösung mit Kaliumsulfat Alaun, während die Phosphate der Mutterlage in der Landwirthschaft nutzbar gemacht werden können.

Die Aluminiumphosphate besitzen nach A. Andouard (C. r. **120**. 337) und A. Gautier (C. r. **120**. 356) einen höheren Düngewerth als die äquivalente Menge Kalkphosphat oder selbst Superphosphat. Die Thonerdephosphate thierischen Ursprungs sind für die Pflanzen meist gut, dagegen die plutonischen Ursprungs schwerer assimilirbar als canadischer Apatit.

Wichtige Lager befinden sich (C. r. **119**. 1011) auf der östlich von Cayenne gelegenen Insel Grand Connétable. Das sehr poröse, gelb- bis ziegelrothe Mineral

ist sehr leicht in Ammoniumcitrat löslich und hat folgende Zusammensetzung: P_2O_5 = 39,10 %; SiO_2 = 1,70; CO_2 = Spuren; H_2SO_4 = 0,06 %; Cl = Spuren; Al_2O_3 = 25,59 %; Fe_2O_3 = 8,09 %; CaO = 1,40 %; MgO = Spuren; Wasserverlust bei 105° = 21,24 %, bei Rothglut noch 2,50 %.

Auf den Marshallinseln werden Phosphate gefördert, in denen A. Andouard (Compt. rend. **119**. 1011) 39,10 % Phosphorsäureanhydrid und 25,59 % Aluminiumoxyd fand.

Zersetzungsprodukte des Korallenkalks.

Der Phosphorit oder Guano von Sombrero, einer karaibischen Felseninsel, ist äusserst fest; wird er aber vorher geglüht, so lässt er sich ziemlich leicht zerkleinern. Seine Zusammensetzung zeigen folgende Analysen von Wicke (1), Thomson (2), Ulex (3), Bobierre (4) und Ritthausen (5):

	1	2	3	4	5
Wasser	3,729	2,75	3,50	7,60 [1])	4,00
Sand	0,835	1,00	1,55	2,00	—
Ferri- u. Aluminiumphosphat	9,516	—	—	—	0,96
Calciumphospat	66,050	78,76	79,52	70,00	80,10
Magnesiumphosphat	6,438	0,29	0,88		—
Calciumsulfat	3.255	1,20	1.15	8,32	—
Calciumkarbonat	4,979	4,58	4.72	10,20	14,80
Natriumchlorid	0,698	—	—		
Natriumkarbonat	0,963	—	—	1,88	Spuren
Kaliumkarbonat	1.852	1.58	1,02		
Eisenoxyd	—	0,77	Spur	—	—
Thonerde	—	8,76	7,26	—	—

Das Phosphat von Navassa, einer Koralleninsel östlich von Jamaika und südwestlich von Hayti, und das von Aruba, einer der Leewardinseln, enthalten sehr viel Eisenoxyd und Thonerde. Das von St. Martins, einer der Windwardinseln, ist mit viel unverändertem Korallenkalke gemengt.

Phosphatische Guanos

sind auf den Inseln der Südsee und des Atlantischen Oceans dadurch entstanden, dass aus dem dort abgelagerten Guano durch Regengüsse und Sturmfluthen die organische Substanz und stickstoffreiche Verbindungen nach ihrer Oxydation zu Salpetersäure grösstentheils gelöst und weggeschwemmt wurden, so dass die mineralischen Substanzen und unter ihnen besonders Calciumphosphat, von dem ein Theil zuweilen als sekundäres Salz vorhanden ist, zurückblieben. Für ihren organischen Ursprung spricht der fast nie fehlende, wenn auch geringe Stickstoffgehalt. Sie besitzen braune Farbe, pulverige Beschaffenheit, weshalb sie sich leicht aufschliessen lassen, und sind von Knochen, Muscheln, Federn, Pflanzenwurzeln etc. durchsetzt.

Ein sehr werthvolles Material ist der Guano der Bakerinsel, die zur Phönixgruppe im Stillen Oceane gehört. Nach Liebig (1), W. Wolff (2) und A. Völcker (3 und 4) enthält er (s. Tabelle auf folgender Seite):

Als Bakerguano werden häufig auch die Guano von Jarvis und Howland importirt. Ersterer hat eine sehr wechselnde Zusammensetzung: sein Gehalt an Calciumphosphat schwankt zwischen 25 und 75 %, der an Calciumkarbonat zwischen 0,13 und 11,41 %. Der Guano von Malden ist meist ärmer an Calciumphosphat und reicher an -Karbonat als die beiden ersten Materialien, ähnlich der Guano von Klein-Curaçao.

[1]) Organische Substanz.

	1	2	3	4
Wasser	3,945	3,27	12,05	19,16
Organische Substanz [1])	7,758	7,00	6,25	8,61
Phosphorsäure [2])	40,270	40,00	32,32	29,55
Kalk	43,379	39,11	42,34	34,69
Kohlensäure [3])	—	—	2,99	
Magnesia	2,207	—	0,71	
Eisenoxyd	0,126 [4])	1,05	0,14	
Thonerde	—	2,35	0,09	7,26
Schwefelsäure	0,941	1,29	1,19	
Salpetersäure	0,451	—	—	
Chlor	0,132	—	—	
Alkalien	0,915	0,43	1,78	
Sand	0,009	5,50	0,14	0,73
[1]) Darin Stickstoff	0,862	—	—	0,72
[2]) Entsprechend $Ca_3(PO_4)_2$	—	87,32	70,55	64,51
[3]) „ $CaCO_3$	—	—	6,79	—
[4]) Als Phosphat	—	—	—	—

Der Guano vom Abhange des Morro di Mejillones auf der Halbinsel Leading Bluff an der bolivianischen Küste zwischen Peru und Chile ist ein ausgezeichnetes Material, das den Bakerguano wohl ersetzen kann. Die Phosphorsäure enthält er als Tri- und Dicalcium- und -magnesiumphosphat; von letzterem fanden Fresenius und Neubauer 17,96 %. Seine Zusammensetzung zeigen folgende Anaylsen von H. v. Liebig (1), Vohl (2), A. Völcker (3 und 4):

	1	2	3	4
Phosphorsäure [1])	38,96	35,86	32,52	30,72
Kalk	39,76	30,66	36,42	36,81
Magnesia	1,40	7,92	3,42	—
Eisenoxyd	0,48	0,15	0,64	0,38
Kali	0,49	0,51	5,62	—
Natron	3,08	1,95		—
Schwefelsäure	1,67	1,60	4,89	6,76
Chlor	1,99	2,23	—	—
Glühverlust	9,33	7,31	6,28	7,34
Feuchtigkeit	2,16	7,69	6,61	7,45
Sand	1,66	2,28	2,23	1,23
Kohlensäure [2])	—	1,59	1,37	0,75
Stickstoff	0,70	0,77	0,79	0,89
[1]) Entsprechend $Ca_3(PO_4)_2$	85,05	78,29	70,99	67,06
[2]) „ $CaCO_3$	—	3,61	3,11	1,70

Von geringerer Wichtigkeit sind die Guanos von Enderbury und Starbuck, die neben Tri- auch Dicalciumphosphat und Calciumpyrophosphat enthalten, die von anderen Inseln der Phönixgruppe, von den Avesinseln, vom Golfe und den Küsteninseln von Californien, von der Ratainsel im Atlantischen Oceane bei Brasilien, in denen sich Titansäure und ein grosser Theil der Phosphorsäure an Eisenoxyd oder Thonerde gebunden findet, von den Falklandinseln und die sehr sandhaltigen von Patagonien. Neuerdings ist ein Phosphatguano von der Clipperton-Insel, nahe der amerikanischen Küste, auf den Markt gekommen, der Lager von mindestens 270 000 t Mächtigkeit bildet. Er ist ein

gelblichweisses, sandartiges Pulver mit durchschnittlich 83 bis 86 % Triphosphat und 0,03 % Eisenoxyd und Thonerde. In einer trockenen Probe fand Gilbert in Prozenten: 3,80 H_2O, 78,09 $Ca_3P_2O_8$, 0,55 $Mg_3P_2O_8$, 6,73 $CaCO_3$, 2,84 CaO, 0,78 $CaSO_4$, 0,15 $NaCl$, 0,28 SiO_2, 4,83 organische Substanz, 0,04 $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.

Kunstprodukte.

1. Die unbrauchbar gewordene Knochenkohle der Zuckerfabriken, der Waschschlamm, der beim Wiederbeleben erhalten wird, und der Abfall beim Körnen der Knochenkohle kann noch in Düngerfabriken benutzt werden, liefert aber im Allgemeinen ein geringwerthiges Superphosphat. Gute Knochenkohle soll 30,5 bis 33% Phosphorsäure (entsprechend 65 bis 70% Calciumphospat), je 10% Calciumkarbonat und Wasser enthalten. Häufig wird mehr Wasser zugesetzt, auch Verfälschungen mit Sand, Kehricht etc. sind nicht selten.

2. Reicher an Calciumphosphat (75 bis 80%) und etwas ärmer an -karbonat (5 bis 6%) ist die Knochenasche, die beim Weissbrennen von Knochen erhalten wird. In grösserer Menge, aber nicht regelmässig, kommt sie aus Südamerika, wo bei der Darstellung des Liebig'schen Fleischextraktes die Knochen als Brennmaterial gebraucht werden.

3. Auch das Knochenmehl (s. später) wird zur Superphosphatfabrikation verwendet.

4. Ein vortreffliches Material dazu bietet das gefällte Calciumphosphat, das sogen. Präcipitat, das aus der durch Behandeln von Knochen (vergl. Leim) oder geringwerthigen Phosphoriten mit Salzsäure erhaltenen Lösung durch Zusatz von Kalkmilch, Waschen zur Entfernung des Calciumchlorids, Pressen, Trocknen und Mahlen gewonnen werden kann. Neuere Vorschläge zur Fabrikation rühren von Prosper de Wilde (Franz. P. 214820) und C. E. D. Winssinger (D. R. P. 51739) her. Bei direkter Verwendung zum Düngen verhält sich das Präparat wie die zurückgegangene Phosphorsäure.

β) Fabrikation des Superphosphats.

Sind die Rohmaterialien sehr feucht, so müssen sie vorher getrocknet werden, falls man zum Aufschliessen Kammerschwefelsäure verwenden will, wie es meist geschieht. Steht konzentrirtere Schwefelsäure billig zur Verfügung, so kann das Trocknen wegbleiben.

Man zerkleinert dann die Phosphate und zwar die porösen (Knochenkohle, Knochenasche und die Gröbe des Bakerguanos) bis Senfsamengrösse, die dichten und festen zu einem feinen Pulver, damit beim Aufschliessen kein Tricalciumphosphat unverändert bleibt. Grössere Stücke werden erst zwischen Steinbrecher oder auf die Walzenmühle gegeben, kleinere kann man sofort in einen Kollergang, einen Mahlgang oder eine Kugelmühle bringen. Letztere, die bereits an anderer Stelle beschrieben ist, führt sich in ihren verschiedenen Systemen neuerdings immer mehr ein. Man umgeht bei ihrer Anwendung eine Vorzerkleinerung des groben Materials und eine besondere Siebung des Mahlgutes, die bei Koller- und Mahlgängen bei rentablem Betriebe nothwendig sind. Bei einem Kraftverbrauche von 25 e liefert eine grosse Kugel-

mühle in 10 Stunden durch Sieb 70 bei sehr hartem Phosphat mindestens 10000 kg, bei weicherem bis 12000 kg (Ludwig Schucht, Superphosphat. S. 49). v. Grueber (Chem.-Z. 19. 708) zieht ein Mahlwerk mit horizontalen Steinen (z. B. von M. Ehrhardt, Wolfenbüttel) mit einem daran geschlossenen Centrifugalsichter von Amandus Kahl vor, da es grössere Feinheit geben soll. Versuchsweise sind in Deutschland die auf dem Mörser-Prinzip beruhende Griffin-Mühle der Bradley Pulverizer Company und der zugleich sichtende Cyclone-Pulverisator der Central Cyclone Company Ltd. eingeführt worden. Beide sollen etwa 50 % mehr als die gewöhnlichen Mahlgänge leisten. Ihre Haltbarkeit und Feinmahlung scheinen aber zu wünschen übrig zu lassen.

Das Mischen mit Schwefelsäure, deren Menge aus der Analyse des Rohmaterials berechnet werden muss, geschieht bei solchen Phosphaten, die wenig Säure gebrauchen und beim Aufschliessen gleich eine dicke breiige Masse bilden, in Gruben, die mit scharf gebrannten Steinen ausgemauert sind. Man bringt die Säure hinein, die häufig, um sie heiss zu haben, erst in der Grube selbst auf die richtige Konzentration verdünnt wird, schüttet dann unter Durcharbeiten mit eisernen Rührhaken das Phosphat zu und sticht nach Verdickung der Masse mit eisernen Schaufeln um, bis keine unangegriffenen Theilchen mehr zu erkennen sind. Nach einigen Minuten kann man die dickbreiige heisse Masse schon herausheben und in Haufen erkalten lassen. Man legt zweckmässig mehrere Gruben neben einander an und überdeckt sie, um die schädlichen Gase durch ein Dampfstrahlgebläse (s. weiter unten) absaugen zu können.

Seit Anfang der achtziger Jahre werden an Stelle der Gruben immer mehr und mehr besondere Mischmaschinen angewendet, da sie bei billigerer und zuverlässigerer Arbeit eine grössere Produktion gestatten. Sie sind unumgänglich nothwendig, wenn viel Säure zum Aufschliessen gebraucht wird. Die ersten Aufschliessmaschinen, die in Deutschland hergestellt wurden, waren die geneigten bleiernen Cylinder von Jos. Pallenberg in Mannheim, in denen eine Schnecke die Mischung der beiden Materialien und zugleich den Transport des Breis nach der Entleerungsöffnung besorgt. Für das Aufschliessen von Guano ist diese Form auch sehr gut anwendbar. Bei Phosphoriten fliesst aber die Schwefelsäure leicht ab. In diesem Falle wendet man vortheilhaft Kammern oder Mischtöpfe an. Das Prinzip, die Zersetzung des Phosphats durch die Säure nicht in der Maschine, sondern hauptsächlich in einer geschlossenen Kammer vorzunehmen, ist der Konstruktion der Mischmaschine von Dr. F. Lorenz (von Grueber, in Chem. Z. **17**, 1104. — Schucht, S. 62) zu Grunde gelegt, die gleichzeitig die ganze Reaktionswärme zum schnelleren Aufschluss des Phosphats und zur Verdampfung von möglichst viel Feuchtigkeit nutzbar macht. Die Maschine besteht im Wesentlichen aus einem Topfe mit stehender vertikaler Welle, die Rührärme mit Stäben trägt. Diese kneten das Material durch andere Stäbe, die theils an den Wandungen, theils an einem starren Mittelkörper des Topfes feststehen. Gewöhnlich werden Chargen von 15 Ctr. auf einmal verarbeitet und mehrere Chargen in einer unter der Maschine liegenden Grube gesammelt, wo das Material 12 Stunden oder länger stehen bleibt. Bei Verbrauch

von 2 e kann die Maschine stündlich bis 7500 kg Superphosphat liefern[1]).

Die von C. G. Haubold jun. vorgeschlagene Centrifuge zur Mischung von Phosphat mit Schwefelsäure hat bis jetzt noch keine Anwendung in der Düngerfabrikation gefunden.

Die schädlichen Gase, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff und Fluorsilicium, werden durch ein Dampfstrahlgebläse in eine Kammer oder einen Thurm befördert, in denen Wasser an Reisig herabrieselt, oder in denen Wasser, Sodalösung oder dünne Kalkmilch durch eine Körtingsche Streudüse fein zerstäubt sind. Fluorsilicium wird auch wohl in langen Kanälen aus Glas mit Holzrahmen, die mit Theer imprägnirt sind, kondensirt. Die gewonnene Kieselfluorwasserstoffsäure wird nach D. R. P. 53045 des Vereins chemischer Fabriken Silesia durch Thonerdehydrat und Alkalihydrat oder -karbonat in ein Gemisch von künstlichem Kryolith und Kieselsäure umgewandelt oder nach D. R. P. 55153 derselben Erfinder durch Alkalialuminatlösung, die im Liter 25,75 g Al_2O_3 und auf 1 Mol. Al_2O_3 3 Mol. Alkali zum Theil in Form von Karbonat enthält, in kieselsäurefreien Kryolith (Chem. Ztg. **1892.** 1397).

Am leichtesten ist die Aufschliessung der Knochenkohle und des phosphatischen Guanos. Mischt man sie mit der genügenden Menge Schwefelsäure von 53° Bé., so erhält man ein trockenes gutes Superphosphat. Zum Aufschliessen von Knochenmehl mengt man vortheilhaft erst 15 bis 20% Knochenkohle mit der Gesammtmenge Schwefelsäure und fügt dann das staubfeine Knochenmehl zu. Die Zersetzung der Phosphorite gelingt leichter, wenn man 7 bis 10% der Schwefelsäure durch Salzsäure ersetzt.

Die Versuche, geringwerthige Phosphorite für die Superphosphatfabrikation nutzbar zu machen, sind vorläufig von geringer praktischer Bedeutung, da noch genügend viele gute Rohphosphate zur Verfügung stehen und die Umwege nur zu Vertheuerungen führen. Am meisten Aussicht auf Erfolg haben noch die rein mechanischen Verfahren, z. B. das von Lévy (Franz. P. 208744), der an Kreide und Thon reiche Phosphate durch Zerreibung und darauf folgende Calcination anreichern will. Die Société d'Enrichissement des Crais phosphatées (Franz. P. 205717) calcinirt, mahlt, bespritzt mit Wasser und schlemmt das Calciumhydroxyd ab. L. R. Bazin (Engl. P. 15237, 1887) will gewöhnliche Phosphate durch Erhitzen in Retorten auf 1300 bis 1500° assimilirbar machen.

Wo stickstoffhaltige Superphosphate hergestellt werden sollen, verdienen die Vorschläge von Carr und von Schucht Beachtung. Ersterer (Chem. Z. **17.** 1104) glüht Redondaphosphat, das nur Thonerde und Eisenphosphat enthält, und mischt 1000 Thle. nach Pulverisation mit einer Lösung von 400 Thln. Ammoniumsulfat in 400 ccm heissem Wasser und 800 Thln. Schwefelsäure von 53° Bé. Die schnell fest werdende trockene Masse lässt sich leicht pulverisiren und enthält etwa 18% Phosphorsäure, von denen 2/3 wasserlöslich sind. L. Schucht schliesst eisenreiche Phosphate mit 60grädiger Schwefelsäure auf, reduzirt das Eisenoxyd durch schweflige Säure und macht durch Ammonsulfat fest. Das Phosphat darf nicht unter 10% Eisenoxyd enthalten.

[1]) Andere gute Konstruktionen haben Werner & Pfleiderer und Gebr. Burgdorf angegeben.

Solvay behandelt (D. R. P. 46834 und 46835) kalkreiche Phosphate direkt mit schwefliger Säure. C. H. Knoop (D. R. P. 92759) setzt dreibasische Phosphate, um sie citratlöslich zu machen, im Gemenge mit (Eisen- oder Magnesium-) Sulfat einer Temperatur von ca. 250° aus, so dass die Schwefelsäure aus den Vitriolen nicht frei wird. Statt der Sulfate können auch Schwefelkiesabbrände verwendet werden.

Aus oben angeführten Gründen belangloser sind folgende Vorschläge: Dumonceau (Franz. P. 201427) und Nicolas (Franz. P. 201461) erhitzen mit Schwefel; R. Holverscheit (D. R. P. 82460) behandelt mit sehr überschüssiger Schwefelalkalilösung unter Druck in der Hitze oder schmilzt mit überschüssigem Alkalisulfat und Kohle zusammen; Mond (Franz. P. 208509) und J. Simpson (D. R. P. 58925) rösten und behandeln dann mit Schwefelwasserstoff; Brochon (Franz. P. 212577) bringt das Calciumkarbonat durch Einpressen von Kohlensäure in Lösung; E. R. Hodgkins (Amer. P. 423320) schichtet das pulverisirte Phosphat mit Kalk und löscht diesen; C. Glaser (Amer. P. 453299 und 453300, D. R. P. 59959) digerirt Thonerdephosphat mit Alkalilauge oder heisser Alkalikarbonatlösung und leitet im ersteren Falle in die Lösung Kohlensäure, während er im zweiten nur abkühlt; G. E. Broms (Norw. P. 4760) stellt durch Glühen von Apatit, Alkali, Alkalikarbonat oder Chloralkali unter Zuleiten von Wasserdampf ein sogen. „Extraphosphat" her; O. Jaehne (D. R. P. 57295) schliesst eisenhaltige Phosphate mit Natriumbisulfatlösung auf; Th. Goldschmidt (D. R. P. 84380) verwendet ein Gemisch von Alkalibisulfat, Schwefelsäure oder Phosphorsäure und so viel Wasser, dass seine Menge die 15fache des Kalkphosphats ist; J. v. Ruymbecke (Amer. P. 446087 und 446998) will Eisen- und Thonerdemetaphosphat durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 205 bis 427° oder mit Kaliumsulfat und Schwefelsäure erhalten.

Die gemischten Materialien lässt man in Schuppen, die der Luft guten Durchzug gestatten, lagern. Wenn die Zeit es irgend erlaubt, bleiben sie in ihrer eigenen Wärme unter möglichst wenigem Umstechen 1 bis 2 Monate liegen, bis sie sich beim Zusammendrücken in der Hand nicht mehr zusammenballen. Hat man ein zu nasses Superphosphat, oder ist es nöthig, die Lagerungszeit abzukürzen, so muss man das Material öfter mit der Schaufel oder Stachelwalze bearbeiten oder es künstlich trocknen.

Die künstliche Trocknung kann durch direkte Kohlenheizung, durch Benutzung der Kesselfeuerungsgase oder des Abdampfes der Dampfmaschine oder durch Luftheizung erfolgen.

Die direkte Kohlenheizung ist nur in den seltensten Fällen rathsam, da sie eine zu sorgsame Aufsicht erfordert, damit nicht Pyro- oder sogar Metaphosphorsäure bezw. deren Salze entstehen.

Riemann (Ztschr. angew. Chem. 1890. 68) empfiehlt die Heizung durch Abdampf. Durch die darauf eingerichtete Flachdarre von Brandes & Cie. können in einem Arbeitstage 15000 bis 20000 kg Superphosphat getrocknet werden, ohne dass die Temperatur die zulässige Grenze von 120° übersteigt.

Mit Abdampf- oder besser noch Luftheizung legt man die kontinuirlich arbeitenden Trockenanlagen oder Trockenkanäle nach dem Gegenstromprinzip an.

Für Salze, besonders den Chilesalpeter, sind Flachdarren unentbehrlich. Für Superphosphat verwendet man besser die mechanische Darre von C. Zimmermann-Harburg (D. R. P. 80353 der Firma H. J. Merk; vergl. Chem. Z. **17**. 1105 und **19**. 708). Ihre Vortheile sind: geringe Raumbeanspruchung (50 qm), grosse Leistungsfähigkeit (etwa das Zehnfache der Flachdarre pro Quadratmeter Grundfläche), geringerer Anlagewerth gegenüber Flachdarren für gleiche Leistung und kontinuirlich gesicherter Betrieb. Sie besteht aus einem unteren Sockel, der die Feuerung aufnimmt, und einem oberen Theile, in dem 8 bis 10 Schüttelbleche wechselständig in Etagen geneigt über einander liegen. Das Material wird in einem Becherwerk bis auf die oberste Etage des 8 m hohen Darrofens gehoben. Es passirt dann sämmtliche in rüttelnder Bewegung befindliche Schaalen, bis es zuletzt auf einer schiefen Ebene, deren Ausgang durch das Material selbst abgeschlossen wird, und die zugleich verhindert, dass es in die Feuerung fällt, in eine Karre abgezogen wird. Bei dem 2 Minuten langen Verweilen im Ofen wird das Material durch die seinem Laufe entgegenströmende Feuerluft bis auf etwa 90° angewärmt. Am besten wird Coksfeuerung verwendet. In 24 Stunden lassen sich leicht 600 bis 800 Ctr. Superphosphat leisten; bei einer Abdarrung von 5 % Feuchtigkeit ist eine 17 %ige Waare ohne Rückstand auf 18 % zu bringen. 1895 waren etwa 25 bis 30 solcher Darröfen im Betriebe. Aehnliche Anlagen bewähren sich in Florida sehr gut (Fr. Wyatt, The phosphates of America. New-York 1892. — Keller, Chem. Z. **16**. 110). Der Trockenapparat von E. Hartmann und Ph. Schneiderhöhn (D. R. P. 83567) besteht aus einem Flammofen, in dem ein geneigt liegender eiserner Rahmen, der mit etagenförmigen festen Rutschen versehen ist, durch Stösse bewegt wird. Vor dem Aufgeben des Superphosphats auf die erste Rutsche wird es durch ein Schlagrad (D. R. G.-M. 47087), das aus zwei in derselben Richtung beweglichen Zerkleinerungskörben besteht, zerkleinert. Marquardt's Darre (Chem.-Z. **20**. 942) besteht aus einer rotirenden Trommel mit Heizmantel, der von Retourdampf durchströmt wird. Eine möglichst andauernde innige Berührung des Trockengutes mit diesem Mantel wird durch Bleche bewirkt, die den Innenraum der Trommel in vier Cylinderausschnitte theilen. Die Achse der Trommel liegt an der Einführungsseite höher als an der Austragseite. Die Darre ergiebt bei 7,2 m Länge und 1,5 m Durchmesser eine Leistung von 220 bis 250 Ctr. Superphosphat, dessen Wassergehalt von 18 % auf 11 % herabgesetzt wird. Eine Ueberhitzung der Waare, die zur Umwandlung der Ortho- in Methaphosphorsäure Veranlassung geben würde, ist ausgeschlossen.

Heymann und Nitsch (Chem.-Z. **20**. 705) nutzen die Reaktionswärme des frisch hergestellten Superphosphats zum Trocknen aus. Hand in Hand damit geht die Zerkleinerung. Die aus den Mischkammern kommenden, etwa 96° heissen Superphosphatknollen werden in schräg gelagerten, verstellbaren Siebtrommeln zerkleinert. Das Feine fällt in einen Schlot, in dem es durch entgegenströmende heisse Luft noch weiter getrocknet werden kann, hinab und ist nach dem Erkalten versandfähig. Die Leistungsfähigkeit beträgt 10000 kg in der Stunde. Dabei wird an Kraft, an Arbeitslöhnen und sonstigen Zerkleinerungsvorrichtungen gespart.

Die chemische Fabrik, A.-G., vorm. Carl Scharff & Co. (D. R. P. 95756) bringt das Superphosphat ebenfalls noch warm aus den Aufschliesskammern in einen Trichter. An seinem unteren Ende schneiden schnell rotirende Messer dünne Schichten von dem Superphosphat ab, wodurch die schädliche Quetschung der Masse vermieden wird. Die dünnen Schichten zerfallen sofort in ein feines Pulver, das die Wasserverdunstung begüstigt und sich beim Düngen sehr gleichmässig vertheilen lässt.

Die trockene Waare wird entweder direkt oder meist erst nach nochmaliger Zerkleinerung durch Desintegratoren oder Stachelwalzwerke gesiebt. Erstere sind in diesem Bande an anderer Stelle beschrieben. Letztere bestehen aus zwei Walzen, die mit verschiedener Geschwindigkeit umlaufen und auf ihrem Umfange eine Reihe Stacheln besitzen.

Die Konstitution der Superphosphate und ihre Wechselwirkung mit anderen Stoffen bei der Herstellung und Verwendung hat Stoklasa (Chem. u. physiol. Studie üb. die Superphosphate) untersucht.

Doppelsuperphosphate

sind Düngemittel, die etwa die doppelte Menge wasserlöslicher Phosphorsäure wie die gewöhnlichen Superphosphate enthalten, nämlich im Durchschnitte 42 % neben 3 bis 4 % citratlöslicher und 1 bis 2 % schwerlöslicher. Zu ihrer Fabrikation verwendet man besonders die geringwerthigen Lahnphosphorite. Sie werden mit 20 %iger Schwefelsäure, die Eisenphosphat wenig angreift, in solcher Menge behandelt, dass aus dem Calciumphosphat freie Phosphorsäure ausgeschieden und das Calciumkarbonat zerlegt wird. Die 50 bis 60° warme Lösung lässt man auf 35° abkühlen und scheidet dann das Calciumsulfat in Filterpressen ab. Letzteres wird gewaschen. So lange die ablaufenden Wässer noch mehr als 5 % Phosphorsäure enthalten, werden sie mit der zuerst abgelaufenen Lösung vereinigt. Die ärmeren Wässer werden zum Verdünnen der Schwefelsäure benutzt. Das zurückbleibende Calciumsulfat, das noch 1 bis 3 % Phosphorsäure enthält, wird unter dem Namen Superphosphat-Gyps in den Handel gebracht und als Einstreumittel verwendet. Die phosphorsäurehaltige Lösung wird in gemauerten Pfannen unter Zuführung von erhitzter Luft durch oberschlägige Generatorgasfeuerung auf 56° Bé. konzentrirt, erkalten gelassen und mit Knochenkohle oder phosphatischen Guanos in solchem Verhältnisse gemischt, dass man Monocalciumphosphat erhält. Der feste Teig wird durch heisse Luft getrocknet und die trockene Masse zerkleinert.

Verwendung der Superphosphate.

Der überwiegende Gehalt der Superphosphate an löslicher Phosphorsäure veranlasst eine sehr schnelle Wirkung, namentlich reifen die Pflanzen rasch aus. Sie können aber nur auf einem Boden von mittlerer Absorptionsfähigkeit angewendet werden, der also nicht zu reich, aber auch nicht zu arm an Kalk, Magnesia und Eisenoxyd ist, da sonst entweder schon auf der Oberfläche eine zu starke Bindung von Phosphorsäure eintritt oder andererseits die Phosphorsäure leicht ausgewaschen und zu tief in den Untergrund geführt wird. Nach O. Foerster (Chem.-Z. 20. 391) ist die Wirksamkeit der Phosphate wesentlich von ihrem Gehalte an Hydratwasser abhängig.

b) Citratlösliches Phosphat.

Fein gemahlenes Eisen- oder Thonerdephosphat trägt O. Pieper (D. R. P. 79005) unter lebhaftem Umrühren in einen heissen Brei ein, der durch Löschen von Kalk (2 Aeq. auf 1 Aeq. Phosphorsäure) mit 8 bis 10 %iger Alkalilauge erhalten ist und trocknet die erhaltene Verbindung von Dicalciumphosphat mit Alkali auf Darren.

c) Thomasphosphat[1]).

Zusammensetzung. Die Schlacke, die beim Thomas-Gilchrist-Prozesse erhalten wird, ist im letzten Jahrzehnte nach dem Vorgange von G. Hoyermann in Hannover von grosser Bedeutung für die Landwirthschaft geworden. Nach Frank können daraus (1885) jährlich 41200000 kg Phosphorsäure in Europa gewonnen werden. Die Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Analysen von H. Otto (1), Pieper (2 und 3) und Aikman (4):

	1	2	3	4
Phosphorsäure [1])	19,03	17,65	19,70	13,80
Kalk	49,90	49,08	33,40	42,67
Magnesia	3,40	—	—	3,49
Eisenoxydul	8,06	7,88	—	17,17
Eisenoxyd	5,14	7,10	—	11,43
Thonerde	1,10	3,60	—	1,87
Manganoxydul	5,24	3,10	—	4,51
Vanadinoxydul	—	—	—	0,85
Kieselsäure	8,20	—	—	3,15
Schwefelsäure	—	—	—	Spur
Schwefel	0,60	—	—	0,62
Unlösliches	—	9,62	—	—
[1]) Entsprechend $Ca_4P_2O_9$	49,05	45,49	50,77	35,57

Die Thomasschlacke enthält die Hauptmenge der citratlöslichen Phosphorsäure nach G. Hoyermann als Silicotetraphosphat, dem O. Foerster (Chem.-Z. 20. 395) die Formel $Ca_4P_2O_9 + CaSiO_3$ zuschreibt. Ein ähnliches Silicophosphat will J. E. Stead (Amer. P. 589197) aus gewöhnlichen unlöslichen Phosphaten durch Verschmelzen mit Kieselsäure und kalkhaltigen Stoffen in dem Verhältnisse herstellen, dass auf 310 $Ca_3P_2O_8$ 58 bis 116 $CaSiO_3$ kommen. Das Tetraphosphat wird durch die Kohlensäure und die Feuchtigkeit im Boden leicht zersetzt, so dass das Schlackenmehl direkt zur Düngung zu verwenden ist. Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in der Thomasschlacke wird nach W. Hoffmeister (Landw. Vers. **46**. 399) beeinflusst durch den Kalk- und Kieselsäuregehalt und die Feinheit.

Vorbereitung. Die Thomasschlacke wird ein Jahr gelagert und dann zu staubfeinem Pulver vermahlen, von dem etwa 80 % durch ein Sieb von 0,17 mm Maschenweite oder Nr. 100C von A. Kahl in Hamburg, das als Normalsieb angenommen ist, gehen. Das Vermahlen ge-

[1]) P. Wagner, Die Thomasschlacke. Darmstadt 1887.

schieht jetzt fast ausschliesslich in Kugelmühlen, bei denen die Eisenschlacken nicht so schädlich wirken, wie bei den anderen Apparaten, und die zwar öftere Reparaturen, dafür aber weniger Kraft erfordern. Zur Trennung des Mehles von den gröberen Theilen eignet sich sehr gut der Windseparator von Mumfort und Mordu (D. R. P. 32640). Um den grossen Ueberschuss an Kalk zu verringern und dadurch die Schlacke anzureichern, schlägt man in Hörde nach den Angaben Scheibler's (D. R. P. 34416 und 41303) zunächst Kalk in solcher Menge zu, dass noch nicht aller Phosphor entfernt wird, und verwendet die abgegossene Schlacke zum Düngen, während die nach Zugabe des Restes an Kalk fallende Schlacke in den Hochofen zurückgeht. Da jetzt Thomasschlacke nach dem Gehalte an citratlöslicher Phosphorsäure gehandelt wird, sucht man andererseits die Beziehungen zwischen Citratlöslichkeit und Kieselsäuregehalt auszunutzen. Mit Erfolg hat man Konverterschlacke mit Quarzsand verschmolzen. E. Meyer will Auflockerung und Aufschliessung durch Vermischen der flüssigen Schlacke mit 5 bis 15 % Wasserglas erreichen. Vortheilhaft wird auch das Eisenoxyd zu Oxydul durch Zusätze von Coks oder Schwefelmetallen reduzirt. Hohe Citratlöslichkeit erstrebt E. Bartz (D. R. P. 81752) durch Vermischen der flüssigen Thomasschlacke mit hochprocentigen Phosphoriten.

Zur Superphosphatfabrikation ist die Thomasschlacke wegen ihres grossen Ueberschusses an Kalk und ihres bedeutenden Eisengehaltes nicht zu gebrauchen.

Eine ähnliche Zusammensetzung wie die Thomasschlacke, mit dem einzigen Unterschiede, dass ein Basen-Molekül von Natrium gebildet wird, nämlich $Ca_3Na_2P_2O_9$, hat das Wiborgh-Phosphat. Zu seiner Gewinnung wird nach Th. Beckert (Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. **41**. 1307 und L. F. Nilson, Kongl. landtbruks akademiens tidskrift; Chem.-Z. Rep. **22**. 79) aus dem Magnetiterze von Gellivara und Grängesberg nach Zerkleinerung und Trocknung durch magnetische Scheider (nach Ball und Wingham) einerseits reines Magnesiteisenerz, andererseits ein Gemenge von Apatit mit Feldspath und nicht magnetischen Eisenerzen erhalten. Dieses wird geschlämmt und verwaschen. Den reinen Apatit trocknet man und zermahlt ihn in Kugelmühlen so weit, dass 70 % des Mehls durch das 5000-Maschensieb gehen. Dann wird er innig mit wasserfreier Soda gemischt. Im Gemenge gehen beim Erhitzen in zweiherdigen Flammöfen auf 900 bis 1000° bis zum Beginn des Frittens folgende Reaktionen vor sich:

$$CaF_2.9CaO.3P_2O_5 + 3Na_2CO_3 = 2Na_2O.10CaO.3P_2O_5 + 2NaF + 3CO_2$$

und

$$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 + 2Na_2CO_3 = K_2O.2Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2 + 2CO_2.$$

Nach dem Feinmahlen hat man ein hochwerthiges Düngemittel mit 27,01 % P_2O_5; 9,99 % SiO_2; 0,27 % SO_3; 1,54 % K_2O; 14,69 % Na_2O; 38,12 % CaO; 2,88 % MgO; 4,50 % Fe_2O_3 und Al_2O_3; 1 % Fl und Gewichtsverlust. Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure lässt sich auf 95 % bringen, wenn man auf 100 Thle. Apatit 30 Thle. Soda verwendet. Die Gegenwart von Feldspath wirkt günstig.

Verwendung.

Die Thomasschlacke ist für Moorböden dem Superphosphat gleichwerthig, da die Humussubstanzen lösend wirken. Für andere Bodenarten besitzt sie den

halben Werth wie Superphosphat; auf kalk- und eisenarmem, leichtem, sandigem Boden kann sie oft mit Vortheil verwendet werden, da nicht wie beim Superphosphat die Gefahr vorhanden ist, dass die Phosphorsäure ausgewaschen wird. Um den Bodensubstanzen und Atmosphärilien genügend Zeit zur Einwirkung zu lassen, sollte sie möglichst früh auf den Acker gebracht werden. Am besten mischt man sie wohl mit der Hälfte Superphosphat. Häufig wendet man sie mit Kainit oder mit Salpeter zusammen an. In letzterem Falle scheint die Salpetersäure die lösende Kraft der organischen Säuren zu unterstützen (vergl. Loges, Chem.-Z. 19. 1757).

4. Gemischte Düngemittel.

Zu den Düngemitteln, die gleichzeitig Kali, Stickstoff und Phosphorsäure oder wenigstens die beiden letzteren Nährstoffe enthalten, gehören die ältesten Handelsdünger, das Knochenmehl und der Peru-Guano.

a) Knochenmehl.

Das Rohmaterial für die Fabrikation bilden die Knochen geschlachteter Thiere. Sie bestehen im Wesentlichen aus leimgebender Substanz (Knochenknorpel, Osceïn), Mineralstoffen (Knochenerde) und Wasser. Kurze Zeit nach der Geburt sind sie arm an Knochenerde und Fett, mit wachsendem Alter nimmt der Gehalt daran zu. Am reichsten an Knochenerde sind die Knochen der Vögel (75 bis 85 %), ärmer die der Säugethiere (60 bis 70 %). Die Knochenerde enthält hauptsächlich Kalk in Form von Tri- und vielleicht auch Dicalciumphosphat, daneben Magnesiumphosphat, Calciumkarbonat und 1 bis 2 % Calciumfluorid. Die Nahrung beeinflusst die Zusammensetzung der Knochen nicht, und auch sonst haben im Allgemeinen die von Wasser und Fett befreiten Knochen der Säugethiere annähernd dieselbe Zusammensetzung, wie nachstehende Analysen zeigen:

	Menschenknochen	Oberschenkelknochen vom	
		Ochsen	Schaf
Kalk	36,8	37,5	40,0
Magnesia	0,6	1,0	0,7
Phosphorsäure	28,1	27,9	29,6
Kohlensäure	3,8	3,1	3,1
Organische Substanz	30,7	30,6	26,6

Geschichte der Knochenmehlfabrikation. Schon am Ende des vorigen Jahrhunderts wurden gröblich zerkleinerte Thierknochen zur Düngung verwendet, besonders entwickelte sich in Schottland eine bedeutende Industrie. In Deutschland wurden die ersten Knochenmühlen im Anfange der dreissiger Jahre in Sachsen und Schlesien eröffnet. Abgesehen von ihrer Unreinheit besassen aber die Fabrikate den Uebelstand, dass sie zu grob waren. Da die Knochen zugleich hart und zähe sind, so ist es in der That schwierig, sie mit den gewöhnlichen Maschinen zu zerkleinern. Viel leichter gelingt dies, wie Blockhall 1850 zeigte, wenn sie vorher mit gespannten Wasserdämpfen behandelt werden. Die Fabrikation auf dieser neuen Grundlage führte 1853 W. Cohn in Deutschland ein.

Fabrikation des Knochenmehls. Die Knochen, die von den Sammlern geliefert sind, werden zunächst ausgesucht, wobei besonders

auf die Entfernung von Nägeln, welche die Mahl- und Siebwerke beschädigen würden, zu sehen ist. Mit Hülfe eines von Jos. Pallenberg hergestellten Knochenreinigers, der aus einem schräg stehenden Schütteltische und einem langsam rotirenden Lesetische besteht, können zwei Arbeiterinnen in 10 Stunden 5000 kg Knochen sauber auslesen. Dann werden sie 1. durch Brechmaschinen zu Wallnussgrösse zerkleinert, 2. gedämpft oder entfettet, 3. entweder direkt zu Mehl vermahlen oder erst geschrotet.

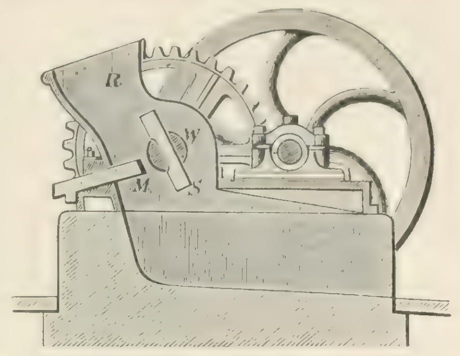


Fig. 81. Knochenbrechmaschine.

1. Das Brechen der Knochen erfolgt entweder zwischen zwei Walzen, die mit stählernen, pyramidenförmigen, ringförmig gestellten Erhöhungen versehen sind oder in den leistungsfähigeren Maschinen mit Schlagmessern. Eine Art der letzteren, die Max Friedrich & Co. in Leipzig-Plagwitz herstellt, zeigt Fig. 81 im Durchschnitte. Auf einem starken eisernen Rahmen sind elf feste Messer *M* befestigt, in deren Zwischenräume bei der Umdrehung der Walze *W* zehn darauf fest gekeilte Schlagmesser *S* eingreifen und so die durch *R* eingeworfenen Knochen zertrümmern. Für eine stündliche Leistung von 600 bis 1000 kg sind 5 bis 6 Pferdekräfte nöthig.

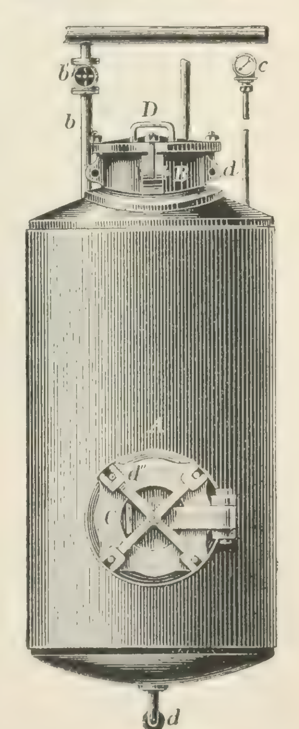


Fig. 82. Dämpfer.

2. Dämpfen. Die auf Wallnussgrösse zerkleinerten Knochen werden entweder zur Fettgewinnung ausgekocht bezw. extrahirt[1]) oder gedämpft. Die Dämpfer (s. Fig. 82 von Max Friedrich & Co.) bestehen aus 2,5 bis 3,5 m hohen Cylindern aus Eisenblech von 1,25 bis 1,5 m Durchmesser, die 900 bis 2000 kg Knochen aufnehmen können. Zum Füllen dient das Mannloch *B*, zum Entleeren *C*. Beide können durch Deckel *D* verschlossen werden, durch die Schraubenbolzen gehen, die sich in Knaggen *d'* drehen. Die vollständige Dichtung besorgt ein Gummiring. Die Dampfzuführung findet durch *b* statt; der Druck kann durch das Ventil *b'* regulirt werden nach Massgabe der Anzeige des Manometers *c*. Im Innern befindet sich dicht unter *C* ein Siebboden, auf dem die Knochen liegen, damit durch das Kondenswasser keine Leimsubstanz gelöst wird. Hat das Kondenswasser fast den Siebboden erreicht, was man durch Oeffnen eines in derselben Höhe angebrachten Probehahnes

[1]) Näheres darüber siehe unter Fetten.

erfährt, so lässt man es durch Rohr *d* ab. Eine 4stündige Behandlung mit Dampf von 4 Atm. genügt, bei längerer Einwirkung wird nur unnöthig viel Leim gebildet.

Nach dem Dämpfen werden die Knochen auf Darren, die den Malzdarren ähneln, getrocknet, wobei wegen Feuersgefahr jede Ueberhitzung oder unvorsichtige Annäherung von Feuer zu vermeiden ist. Nach dem Trocknen und Erkalten sind die Knochen äusserst spröde und brüchig.

Sie werden nun entweder direkt zu Mehl vermahlen oder erst ge-

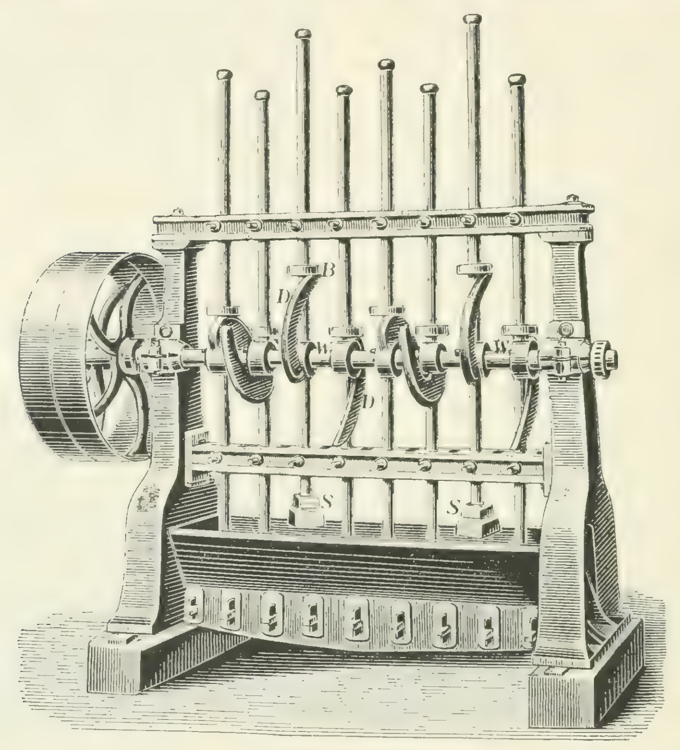


Fig. 83. Pochwerk.

schrotet, wobei man ausser Knochenmehl Knochenschrot als Rohmaterial für die Fabrikation der Knochenkreide erhält.

3. Knochenschrot. Die Körnungen enthalten die festeren, an Calciumphosphat reicheren, das Pulver die weicheren, an Stickstoffverbindungen reicheren Theile der Knochen. Man verwendet weit gestellte Mühlsteine oder besser Pochwerke mit rotirenden Stempeln. Die Pochstempel einer solchen Maschine von Jos. Pallenberg, Mannheim (s. Fig. 83), sind aus zähestem Eisen geschmiedet und mit konisch eingedrehtem, auswechselbarem Hartgussschuh *S* versehen. Bei der Umdrehung der Welle *W* greifen die Daumen *D* unter die Scheiben *B*, wodurch der Stampfer um 30 cm gehoben wird und gleichzeitig rotirt. Durch diese Anordnung wird nicht nur eine wesentliche Kraftersparniss erzielt, sondern auch die Abnützung der Bunden an den Pochstempeln

möglichst verringert. Der Pochrost ist durchlöchert, bewegt sich während der Arbeit und reinigt sich dadurch selbstthätig. Bei 8 Stampfern, 50 Hüben in der Minute, 90 cm Riemenscheibendurchmesser und einem Kraftverbrauche von 2 Pferdestunden können stündlich 300 kg gedämpfte Knochen verarbeitet werden.

Die gepochten Knochen werden durch Sieben in feines Mehl, Gries, das zu Mehl vermahlen wird, und verschiedene Körnungen zerlegt. Um diese noch weiter zu reinigen, fallen sie durch ein Schüttelwerk in eine Maschine, wo sie einem regulirbaren Windstrome begegnen. Die festesten Schrotkörner fallen in einen naheliegenden Trichter, die etwas leichteren in einen entfernteren und die ganz porösen in einen noch weiter angebrachten, während die Unreinigkeiten vollständig herausgeblasen werden.

Zum Feinmahlen der gedämpften Knochen dienen Kollergänge, die an anderer Stelle beschrieben sind. Bei guter Leistung und geringer Abnutzbarkeit verbreiten sie viel Staub. Dieses wird vermieden bei den Kugelmühlen, von denen eine Konstruktion später abgebildet ist. Die Steinmühlen werden besonders zum Feinmahlen des Grieses, der beim Pochen erhalten wird, benutzt.

Arten des Knochenmehles und Zusammensetzung. Am meisten zu empfehlen ist das gedämpfte Knochenmehl, das nach Holdefleiss (Das Knochenmehl. Berlin 1890) nicht über 6 % Fett, ferner 4 bis 5 % Stickstoff und 20 bis 24 % Phosphorsäure enthalten soll, und das gedämpfte und entfettete mit 4,7 bis 5,3 % Stickstoff, 18,5 bis 23,5 % Phosphorsäure und nicht über 3,5 % Fett. Rohes Knochenmehl enthält nur 15,5 bis 19,5 % Phosphorsäure und ist nicht so fein wie die beiden ersteren. Entleimte Knochenmehle zersetzen sich schlecht, nach O. Foerster (Chem.-Z. **20**. 392) wahrscheinlich um so schlechter, je höher die Temperatur bei der Entleimung war, und müssen deshalb mit Schwefelsäure aufgeschlossen werden. C. Antz (Chem.-Z. **19**. 1875) fand jedoch in solchen mit 1 % Stickstoff und 28 bis 29 % Phosphorsäure 72,5 bis 76,4 % der letzteren als citratlöslich.

Nach G. Thoms (Jahresb. f. Agrikulturchem. **1890**. 136) enthalten die in den russischen Ostseeprovinzen verkauften Knochenmehle in Prozenten:

	Phosphorsäure	Stickstoff	Feinmehl
Mittel . . .	28,42	2,15	94,50
Maximum . .	29,79	2,70	97,06
Minimum . .	28,38	1,82	88,50

Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Knochenmehlen wächst nach Braun (Chem. Ind. **19**. 219) im allgemeinen mit dem zunehmenden Feinheitsgrade, und zwar von 30 auf 90 % bei einem Feinmehlgehalte von 0 % bis 100 %. Ist letzterer 50 %, so liegt die Löslichkeit zwischen 60 und 70 %, erreicht also einen Grad, den das Thomasphosphatmehl meist erst bei einem Feinmehlgehalte von 80 % zeigt.

Die Verfälschungen mit Kalk, Gyps, gemahlenen Austerschalen, den Schalen des vegetabilischen Elfenbeins und mit Phosphoriten sind in Folge der Kontrole durch die Versuchsstation jetzt seltener als früher.

Verwendung. Im Boden fault der Leim, den das gedämpfte Knochenmehl noch enthält, unter der Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft und bildet Ammoniak, das die Lösung des Calciumphosphats befördert. Deshalb ist es vortheilhaft, das Knochenmehl vor seiner Verwendung erst durch Mischen mit Erde oder Asche und Begiessen mit Jauche faulen zu lassen. Um Ammoniakverluste zu verhüten, muss der Haufen mit einer genügend dicken Schicht Gyps oder Superphosphatgyps überstreut werden. Das Knochenmehl wird längere Zeit vor der Saat in den Boden gebracht, für trockenen Boden vortheilhaft als Superphosphat verwendet. Ist man genöthigt, ein stickstoffreicheres Produkt als das gewöhnliche Knochenmehl anzuwenden, so versetzt man es mit der beim Dämpfen gewonnenen, zur Syrupdicke eingedampften Leimbrühe, mit Blut-, Fleisch-, Horn- oder Ledermehl, mit Ammoniumsulfat oder auch wohl mit Chilesalpeter. Ch. H. Thompson (D. R. P. 86715) trägt eine Mischung aus je 10 Thln. Knochenmehl, Russ und gebranntem Gyps in eine kochende Lösung von Phosphorsäure ein und kocht nach Zusatz von Torfmoos oder einem anderen Fasermaterial noch 20 Minuten. Die getränkte Masse wird ausgepresst und dann durch Liegenlassen theilweise in Gährung gebracht.

b) Fischguano

ähnelt dem Knochenmehl in Zusammensetzung und Wirksamkeit.

Geschichtliches. Der Gedanke, die Fischreste zu verarbeiten, wurde zuerst 1852 von Pettit in England und Molon in Frankreich in die Praxis übertragen. Besonders letzterer entfaltete mit Thurneyssen eine grosse Thätigkeit. Später errichtete eine Gesellschaft auf den Lofodden, nahe dem Nordcap, eine Fischguanofabrik, der bald mehrere an der norwegischen Küste folgten.

Als Rohmaterial für die Fabrikation des Fischguanos dienen die kleineren Fische, die unverkäuflich sind, und die Abgänge von solchen, die nur bestimmter Theile wegen gefangen werden, wie vom Walfisch und Dorsch.

Fabrikation. Unter hydraulischen Pressen wird zunächst Oel und eine grosse Menge Wasser, dann durch Kochen in offenen Kesseln das Fett abgeschieden. Den Leim zieht man mit Hülfe gespannter Wasserdämpfe in geschlossenen Kesseln aus, die rotiren, um ein Anhaften der Fische an den Wänden oder an einander und dadurch eine unvollkommene Einwirkung des Dampfes zu verhindern. Die Leimlösung wird auf Leim verarbeitet, die gedämpfte Fischmasse der grössten Menge ihres Wassers in hydraulischen Pressen oder Centrifugalmaschinen beraubt, getrocknet, gemahlen und gesiebt. M. Zingler und W. Chattaway (Engl. P. 9200 [1894]) vermischen die zerkleinerten Fischreste oder anderen thierischen Rückstände mit Fäulniss verhindernden anorganischen Salzen, wie Natriumnitrat, Kaliumbisulfat, Aluminiumsulfat oder Kaliumaluminat. Zur Geruchsverbesserung können Kohle und phenolartige Substanzen verwendet werden. Oel und Fett werden vor und nach dieser Behandlung, sowie, wenn nöthig, noch nach dem Trocknen entfernt. W. Schiöning (Norw. P. 4552) bringt in einen Behälter mit durchlöchertem Boden abwechselnd Schichten von frischem Fischabfall und Torfmull und lässt unter Einführung feuchter Luft 2 bis 3 Monate gähren, bis die zuerst auf 45 ^{0} gestiegene

Temperatur wieder auf 10° gesunken ist. E. Monsen (Norw. P. 4353) vermischt die feingemahlenen Fischabfälle mit $^1/_8$ ihres Gewichts an ungelöschtem Kalk, lässt den festen Teig 8 bis 14 Tage stehen und mischt einen Theil mit $^1/_5$ Thl. trockenem Meertang.

Zusammensetzung und Verwendung. Die Zusammensetzung wechselt mit der Art des Rohmaterials. Im Durchschnitte enthält der Fischguano 8 bis 9% Stickstoff und 13 bis 14% Phosphorsäure. Er bedarf, soll er seine Wirksamkeit entfalten, wie das Knochenmehl längerer Zeit und Feuchtigkeit, kann daher nur bei Wintergetreide, Raps u. s. w., benutzt werden.

Ein ähnliches Produkt stellt man im Oldenburgischen aus kleinen Krebsen, Granaten oder Garneelen her, die gedarrt und zerkleinert werden, und bringt es als **Granatguano** in den Handel.

c) Fleischmehl

lässt sich besonders aus den Kadavern von Pferden und anderen Thieren herstellen. Waren sie gesund, so ledert man sie erst ab, gewinnt

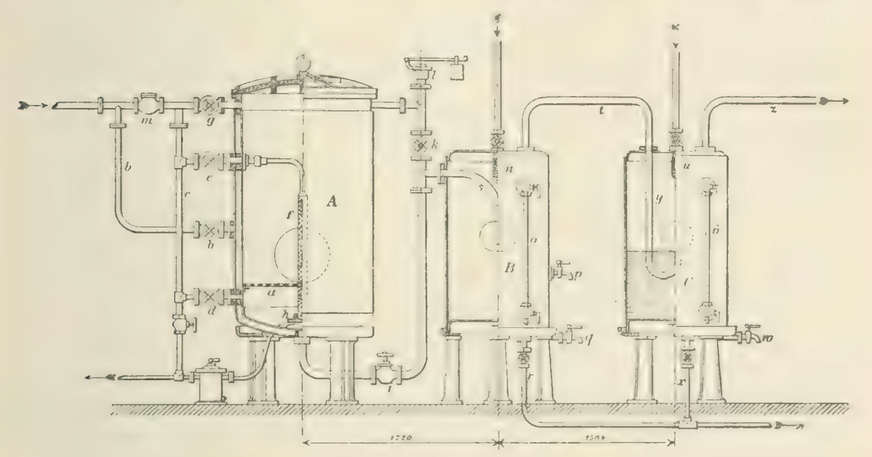


Fig. 84. Desinfektor.

das Fett und den Leim durch Dämpfen, trennt das Fleisch von den Knochen, darrt und zerkleinert es durch den Reisswolf.

Kadaver von solchen Thieren, die an ansteckenden Krankheiten gestorben sind, müssen mehrere Stunden lang mit Dampf von 3 bis 4 Atmosphären behandelt werden. Gut soll sich ausser dem Podewils'schen Verbrennungsofen dazu der Kafill-Desinfektor von R. Henneberg (D. R. P. 57349 [vergl. die in Berlin 1892 erschienene Broschüre]) eignen, der geruchlos arbeitet und bei beschränkten Produktionskosten den grösstmöglichsten Gewinn verspricht. Er wurde u. A. von Lydtin auf der 18. Versammlung des Vereins für öffentliche Gesundheitspflege empfohlen.

In den Sterilisator *A* (s. Fig. 84) mit siebförmigem Boden *a* kommen die Kadaver; dann wird der Deckel geschlossen und durch Oeffnen des Ventils *b* der Dampfmantel geheizt und gleichzeitig Ventil *i* geöffnet. Das Wasser des Desinfektionsgutes verwandelt sich in Dampf,

der die Luft aus dem Fleische sich entwickelnde Gase und Flüssigkeit vom Boden erst nach dem Recipienten *B* drückt. Durch das Uebersteigrohr *t* gelangen die Gase und Dämpfe nach dem Kondensator *C*, wo sie zum grössten Theile durch das aus der Brause *n* kommende Wasser niedergeschlagen werden. Der Rest gelangt durch *z* zur Kesselfeuerung, wo er verbrannt wird. Nachdem ½ Stunde oder so lange, bis keine Dämpfe mehr unter dem Feuerroste sichtbar werden, vorgewärmt ist, werden die Ventile *g*, *e* und *d* geöffnet, um die Desinfektion einzuleiten. Ventil *i* bleibt zum Entfernen der Luft aus *A* noch einige Minuten offen, ebenso die Brausen *n* und *u* zur Kondensation des Hochdruckdampfes. Dann werden *i*, *n* und *u* geschlossen. Der Dampf von 4 bis 5 Atmosphären durchströmt in Folge der besonderen Anordnung der drei Ventile *g*, *e* und *d* die Materialien gleichzeitig von oben, von unten und durch das gelochte Rohr *f* von der Mitte aus. Dadurch wird nicht nur die Bildung einer kompakten Masse vermieden, sondern werden auch die Materialien gelockert und zertheilt. Fett und Knochenmark verflüssigen sich, tropfen auf den Zwischenboden *a* herab und sammeln sich in dem Raume darunter. Nach etwa 6 Stunden werden die Ventile *b*, *d*, *e* und *g* geschlossen und *i* langsam geöffnet, wodurch Leimwasser und Fett nach *B* gedrückt und nach Oeffnung der Brausen *n* und *u* der Dampf kondensirt wird. Um etwa im Desinfektor gebliebene Flüssigkeit nach *B* zu schaffen, wird das Dampfventil *g* noch einige Minuten geöffnet. Nun wird der Sterilisator durch das dicht über *a* befindliche Mannloch ausgeräumt; Fett und Leimwasser werden durch die Hähne *p* und *q* abgelassen. Die Fleisch- und Knochenmasse wird gedarrt und gemahlen, das Fett gereinigt. Aus 1200 kg Fleisch erzielte man in Belgien 25 bis 30 % Dungpulver im Werthe von 50 M. und 15 bis 20 % Fett im Werthe von 110 M. Die Kosten einer Anlage für 1200 kg Desinfektionsgut belaufen sich auf 13000 M.

Als Fray-Bentosguano wird aus den Abfällen bei der Fabrikation des Liebig'schen Fleischextrakts ein Produkt mit etwa 6 % Stickstoff und 17 % Phosphorsäure gewonnen. Mit Schwefelsäure behandelt, kommt es als Liebig's (oder Fray-Bentos) aufgeschlossenes Düngefleischmehl mit einem garantirten Gehalte von 11 (bezw. 9) % Gesammtphosphorsäure, 10 (8) % löslicher Phosphorsäure und 5 (7) % Stickstoff auf den Markt.

d) Guano.

Vorkommen. Mit dem Namen Guano bezeichnet man die zersetzten Exkremente von Seevögeln. Die unteren, minder werthvollen Schichten der Lager enthalten auch die Ueberreste von Kadavern von Seesäugethieren, Vögeln und Fischen, sowie Eierreste. Er findet sich ausnahmslos in regenlosen [1]) tropischen Gegenden. Die Lager auf den Chinchasinseln in der Bay von Pisco an der peruanischen Küste, die noch 1853 11500000000 kg umfassten, sind schon seit 20 Jahren fast erschöpft. Namentlich ist der Stickstoffgehalt der Handelssorten, der früher 12 bis 15 % betrug, auf die Hälfte und mehr heruntergegangen. 7680.5 Millionen Kilogramm mächtige Lager wurden 1873 auf dem peruanischen Festlande in der Provinz Tarapaca erschlossen. Neuerdings wird auch von den Ichaboeinseln an der Südwestküste Afrikas eine nicht unbedeutende Menge Guano besonders nach England eingeführt. Ferner findet er sich auf den Inseln Halifax, Pamora und Possession, an der Saldanhabai (Kapland), auf Pangua-Island (Südsee),

[1]) Ueber die durch Auswaschung entstandenen phosphatischen Guanos vergl. Rohmaterialien zur Superphosphatfabrikation.

auf den Inseln Guanapé und Ballestas (Peru), in Angamos (Bolivia), in Australien und Aegypten.

Zusammensetzung. Der Peruguano bildet eine gelbbraune, lehmige, erdige und harte Masse, die urinös und faulig riecht. Seine Zusammensetzung ähnelt denen der thierischen Exkremente[1]). Ausser Calciumphosphat und Kalisalzen enthält er Stickstoff in Form von Ammoniumsalzen und solchen organischen Verbindungen, die sich leicht darin umsetzen, wie Guanin, Xanthin und Harnsäure. Die Zusammensetzung des Chinchasinselguanos zeigen folgende Analysen:

	Vauquelin und Fourcroy	Klaproth	Braungelber Guano nach Oellacher	Guano von Liverpool nach Bartels	Guano von Lima nach Völcker
Harnsaures Ammonium	9,0	16,00	12,20	3,244	9,0
Oxalsaures Ammonium	10,6	—	17,73	13,351	10,6
Oxalsaurer Kalk	7,0	12,75	1,30	16,360	7,0
Humussaures Ammonium	—	—	1,06	—	—
Phosphorsaures Ammonium	6,0	—	6,90	6,250	6,0
Phosphorsaures Ammoniummagnesium	2,6	—	11,63	4,196	2,6
Phosphorsaures Natrium	—	—	—	5,291	—
Phosphorsaurer Kalk	14,3	10,00	20,16	9,940	14,3
Kohlensaures Ammonium	—	—	0,80	—	—
Kohlensaurer Kalk	—	—	1,65	—	—
Schwefelsaures Kalium	5,5	—	4,00	4,227	5,5
Schwefelsaures Natrium	3,3	—	4,92	1,119	3,8
Chlornatrium	—	0,50	0,40	0,100	—
Chlorammonium	4,2	—	2,25	6,50	4,2
Wachsartige Substanz	—	—	0,75	0,600	—
Thon, Sand und Kieselsäure	4,7	2,00	1,68	5,904	4,7
Wasser Unbestimmte organ. Substanz	32,8	28,75	4,31 8,26	22,718	32,3

A. Stutzer und A. Karlowa (Chem. Z. **20**. 721) fanden in einem Chinchas-Guano 27,60 % Harnsäure. Solcher aus neu entdeckten Lagern enthielt nach Petermann (Bull. stat. agronom. Gembloux 1896. 7; Biederm. Centralbl. **25**. 780) 8 bis 14 % Stickstoff, 33 bis 50 % organische Substanz, 2½ bis 6 % wasserlösliche Phosphorsäure, bis 4 % Kali.

Guano vom peruanischen Festlande enthielt nach Völcker:

	Guano von Pabillon de Pica			Guano von Punta de Lobas		Guano von Huanillos	
	1	2	3	4	5	6	7
Wasser	4,13	9,23	6,70	14,53	14,06	8,23	15,39
Organische Substanz und Ammonsalze[1])	59,01	41,32	55,10	35,77	49,74	46.46	34,21
Phosphorsaurer Kalk	21,82	23,80	24,55	26,50	21,40	22,45	24,71
Alkalisalze	9,00	23,30	12,10	20,35	13.45	19,22	23,09
Sand	6,04	2,35	1,55	2,85	1,35	3,64	2,60
[1]) Darin Stickstoff	15,08	11,02	6,55	6,55	9.99	10,40	6,65
Phosphorsäure	11,67	14,72	15,34	15,34	11,01	15,62	12,93

[1]) Ueber die Verwendung dieser als Dünger s. vorher.

Guano von den Ichaboëinseln: bis 13 % N, 20 % P_2O_5; von Halifax, Pamora und Possession: 13.77 % N, 8,80 % P_2O_5, 2 % Kali; Saldanhabai: 6 bis 8 % N, 8 bis 10 % P_2O_5; Pangua-Island: 6 bis 8 % N, 12 % P_2O_5; Guanapé: 8 bis 12 % N, 11 bis 16 % P_2O_5,2 bis 4 % Kali; Ballestas: 12,2 % N, 13,1 % P_2O_5, 2,8 % Kali; Angamos: 19,3 bis 21,1 % N, 12 % Erdalkaliphosphate, 8 bis 9 % Kalium- und Natriumsalze oder 17.4 und 19.3 % N, 2.5 und 3.3 % Kali, 7.1 % Phosphorsäure; Australien: 46 % organische Substanz und Ammonsalze, 15 % P_2O_5; Aegypten: 11 % N, 19 % Erdalkaliphosphate.

Die Wirkung der Guanos beruht darauf, dass vom Wasser Ammoniumsulfat aufgenommen wird, das Calciumphosphat löst. Dieses wird durch Ammoniumoxalat in unlösliches Calciumoxalat und lösliches Ammoniumphosphat umgesetzt. Das letztere verbreitet sich und sättigt die Ackerkrume mit Phosphorsäure. Daraus geht hervor, dass bei Trockenheit der Guano unwirksam ist. Starker Regen führt andererseits, wie erwähnt, das Ammoniumsulfat und -oxalat fort, während das unlösliche Calciumphosphat zurückbleibt. Vor dem Ausstreuen sollte der Guano mit der doppelten Menge Erde oder Sand gemischt werden.

Aufgeschlossener Guano. Um den Landwirth von den Witterungseinflüssen bei Verwendung von Guano möglichst unabhängig zu machen, haben zuerst Ohlendorff & Co. den Guano mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Durch Sieben, Zerkleinern und gleichzeitige Verarbeitung von Parthien wechselnder Zusammensetzung wurde es ausserdem möglich, ein sofort verwendbares Produkt von annähernd konstanter Zusammensetzung zu liefern. Es kommen zwei Sorten mit 7, bezw. 5 % Stickstoff, 9,5 bezw. 10,5 % löslicher Phosphorsäure und 2 % Kali in den Handel.

Der Phosphorguano ist ein „amoniakalisches Superphosphat“, d. h. ein Präparat, das durch Mischen von Superphosphaten mit Ammoniumsulfat hergestellt wurde.

Fledermausguano findet sich in ausgedehnten Lagern besonders in Felsenhöhlen von Texas und Arkansas. Er enthält nach A. Völcker neben 6,74 bis 64,07 % Feuchtigkeit, 0,37 bis 8,91 % Stickstoff und 1,42 bis 24,96 % Phosphorsäure. Im Fledermausguano bei Raab in Ungarn fand H. Schwarz 31,62 % Glühverlust, 10,56 % Phosphorsäure, 0,7 % Stickstoff und 32,8 % Sand; S. Weinwurm (Chem.-Z. **19.** 2003) im lufttrocknen ungarischen 17,11 % Wasser, 2,19 % Phosphorsäure, darunter 0,97 % wasserlösliche, 8,31 % Stickstoff und 0,62 % Kali. Fledermausguano aus Sardinien untersuchte Sestini. Giunti (Del guano di pipistrelli, Napoli 1881) und G. Paris (Chem. Rundsch. 1897. 41) führen folgende Analysen verschiedener Forscher an:

Herkunft des Guanos	Eboli (Italien)	Sassari (Sardinien)	Sassari	Umgegend von Alghero	Algerien	Ungarn	S. Agata d'Esaro (Italien)
Stickstoff . . .	3,00	5,32	8,65	4,92	3,67	1,88	3,51
Phosphorsäure . .	10,97	9,80	8,40	9,98	8,87	11,54	6,13

e) Die künstlichen Düngergemische,

die besonders aus Superphosphat und Ammoniumsulfat oder Chilesalpeter hergestellt werden, entsprechen in Bezug auf Feinheit erst neuerdings den zu stellenden Anforderungen. Dies ist besonders durch gutes Darren der einzelnen Materialien erreicht worden. Bewährt haben sich die Darren von Riemann (Ztschr. angew. Chem. **1890.** 65) und

von C. Zimmermann in Harburg, bei der das Material durch Schütteln auf geneigten Blechflächen durch den Ofen befördert wird, während ihm direkte Feuerluft entgegenströmt.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Dünger aus Abwässern von W. Bruch ist bereits vorher angeführt worden. J. M. Mc. Candless und J. F. Allison (Amer. P. 539 747) mischen saures Phosphat, getrocknetes Blut, Baumwollsamenmehl, Chlorkalium und gemahlenen graphitischen Schiefer.

Untersuchung.

Allgemeine Methoden.

1. Stickstoffbestimmung. α) Gesammtstickstoff. Die Methoden von Will-Varrentrapp und von Dumas werden in der agrikulturchemischen Praxis jetzt kaum noch angewandt. Nach Kjeldahl wird der Stickstoff durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Sauerstoff abgebenden Körpern in Ammoniumsulfat übergeführt, dieses mit Natronlauge destillirt und das Ammoniak bestimmt. Die ursprüngliche Methode ist vielfach modifizirt worden. Wilfarth z. B. durchfeuchtet 0,7 bis 1,5 g Substanz mit 20 ccm einer Schwefelsäure, die aus 3 Vol. konz. Schwefelsäure und 2 Vol. rauchender gemischt ist, unter Zusatz eines Tropfens Quecksilber und erhitzt allmälig zum Sieden, verdünnt nach vollendeter Ammonsalzbildung mit 250 ccm Wasser und destillirt nach Zusatz von 80 ccm Natronlauge von 1,35 spez. Gew., 25 ccm Schwefelkaliumlösung (40 g im Liter) und einigen Körnchen Zink. Das Ammoniak wird in 10 bis 20 ccm Normalschwefelsäure aufgefangen und die überschüssige Schwefelsäure mit $\frac{1}{4}$ Normalnatronlauge zurücktitrirt mit Cochenilletinktur als Indikator. Die Methode muss etwas abgeändert werden, wenn gleichzeitig Nitrate, Stickstoffoxyde oder Cyanverbindungen vorhanden sind. O. Foerster z. B. versetzt mit Phenolschwefelsäure, Natriumthiosulfat, Schwefelsäure und Quecksilber und erhitzt.

β) Ammoniakstickstoff. Man destillirt mit gebrannter Magnesia. Selten wird die Bestimmung mit dem Azotometer von Knop-Wagner ausgeführt.

γ) Salpeterstickstoff. Durch Einfachheit, Schnelligkeit und Billigkeit zeichnet sich das Zinkeisenverfahren aus, das in der Modifikation von Kühn von der Düngerkommission des Verbandes der Versuchsstationen empfohlen wurde. Man löst 10 g Salpeter oder 20 g salpeterhaltiges Gemisch zum Liter, filtrirt nöthigenfalls, lässt 50 ccm mit 120 ccm Wasser, 80 ccm Natronlauge von 32° Bé. = 1,3 spez. Gew., 5 g Zinkstaub und 5 g ferrum limatum pulv. 1 Stunde in der Kälte stehen und destillirt dann unter Vorlegen von titrirter Schwefelsäure. Auch die Kjeldahl'sche Methode in der Modifikation von Jodlbauer und die Bestimmung im Lunge'schen Nitrometer geben gute Resultate. Bei Abwesenheit von Karbonaten und organischen Substanzen kann auch der Gehalt an Salpeterstickstoff aus dem Verlust beim Glühen mit Kieselsäure oder Kaliumbichromat ermittelt werden. Zur Bestimmung des Nitratstickstoffs in Düngemitteln, die mit Salpeter vermischt sind, erhitzt V. Edwards (Chem. News 71. 307) mit Ferrosulfatlösung und titrirt die nicht oxydirten Antheile mit Kaliumbichromat zurück.

2. Phosphorsäurebestimmung. α) Wasserlösliche Phosphorsäure. Eisen- und thonerdefreie Phosphate kann man in essigsaurer Lösung mit Uranacetat oder Urannitrat titriren, bis gelbes Blutlaugensalz braun gefärbt wird. Im Allgemeinen ist mehr die gleich (bei unlöslicher Phosphorsäure) zu beschreibende gewichtsanalytische Methode zu empfehlen.

β) Unlösliche Phosphorsäure. Nach der Molybdänmethode in der von Abesser, Jani und Maercker angegebenen Form werden 50 bis 100 ccm kieselsäurefreie Flüssigkeit (mit 0,1 bis 0.2 g P_2O_5) mit 100 bis 200 ccm Molybdänlösung (150 g Ammonmolybdat in 1 l Wasser zu 1 l Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. gegossen) versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde auf 70 bis 80° erwärmt. Nach dem Absitzen filtrirt man, wäscht mit Molybdänlösung (1 : 1), löst den Niederschlag in Ammoniak, setzt Salzsäure zu, bis der neue Niederschlag sich nur noch langsam auflöst und rührt dann bei Zimmertemperatur Magnesiamischung (110 g Magnesiumchlorid, 140 g Ammoniumchlorid, 700 ccm 8%iges Ammoniak, 1300 ccm Wasser) und 25 ccm Ammoniak (1 : 3) zu. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit verdünntem Ammoniak wird das feuchte Filter verascht, der Niederschlag

über dem Gebläse geglüht und das Magnesiumpyrophosphat gewogen. Nach H. Neubauer tritt bei starkem Glühen ein Verlust an Phosphorsäure ein, wenn mit der Magnesiamischung eine zu konzentrirte, freies Ammoniak enthaltende Ammonsalzlösung gefällt wurde. Nach Crispo (Rev. Chim. anal. appl. **3**. 56) kann im Superphosphat Methaphosphorsäure vorhanden sein, die durch die Salpetersäure in Orthosäure verwandelt wird und dadurch fehlerhafte Resultate veranlasst.

Genauere Ergebnisse scheint nach neueren vergleichenden Versuchen verschiedener Versuchsstationen die Citratmethode zu liefern. Es werden 1100 g Citronensäure mit 4000 ccm 24%igem Ammoniak und der entsprechenden Menge Wasser zu 10 l aufgefüllt, 100 ccm dieses Gemisches nach Maercker zu 50 ccm Phosphatlösung gesetzt und noch 25 ccm Magnesiamischung zugefügt. Nach halbstündigem Ausrühren kann filtrirt werden.

γ) Citratlösliche Phosphorsäure. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure liefern Resultate, die ziemlich bedeutend von einander abweichen. Hier sei nur die Wagner'sche angeführt. Man verreibt 5 g Superphosphat oder Präcipität mit verdünnter Citratlösung (1 Vol. der konzentrirten Lösung, die durch Neutralisation der wässerigen Lösung von 150 g Citronensäure, Zusatz von 10 g Citronensäure und Auffüllen zum Liter erhalten ist, wird mit 4 Vol. Wasser gemischt) unter Abschlämmen, füllt mit verdünnter Citratlösung zu 1/2 l auf, schüttelt öfter um, filtrirt nach 18 Stunden, fügt zu 50 ccm Filtrat auf je 1 g P_2O_5 1 ccm Molybdänlösung und 1/4 vom Volumen der Gesammtmischung konzentrirte Ammonnitratlösung (750 : 1000), erwärmt 20 Minuten im Wasserbade, filtrirt nach dem Abkühlen, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung (100 : 1000), löst in 2 1/2 %igem Ammoniak und fällt mit 20 ccm Magnesiamischung.

3. Kalibestimmung. Man entfernt erst die Schwefelsäure durch Bariumchlorid, viel Phosphorsäure mit Eisenchlorid und Ammoniumkarbonat, verjagt die Ammoniaksalze, glüht mit Oxalsäure, um organische Substanz zu entfernen und Karbonate zu erhalten und fällt die wässerige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Platinchlorid und Aetheralkohol. Wense bestimmt das Kalium als Perchlorat.

4. Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde. Nach E. Glaser wird die Lösung des Phosphats in Königswasser mit Salpetersäure versetzt und mit Alkohol geschüttelt. Die vom Alkohol befreite Lösung fällt man mit Ammoniak. Eine Methode zur Thonerdebestimmung, die einfach und sehr genau sein soll, beschreibt H. Lasne (Compt. rend. **121**. 63).

5. Magnesia bestimmt Th. Meyer dadurch, dass er die salzsaure Lösung des Sesquioxydniederschlags mit etwas Eisenchlorid versetzt und mit Ammoniak fällt. Das Filtrat dient zur Bestimmung der Magnesia als Pyrophosphat.

6. Kalkbestimmung. Bei Abwesenheit von Magnesia wird das Filtrat vom Eisenoxyd-Thonerdeniederschlage mit Schwefelsäure eingedampft. Allgemeiner anwendbar ist die Classen'sche Methode, nach der man die oxydirte verdünnte salzsaure Lösung mit überschüssiger konzentrirter Ammoniumoxalatlösung fällt, schnell filtrirt und den Niederschlag mit heisser verdünnter Ammoniumoxalatlösung und zuletzt mit heissem Wasser wäscht. Zur Befreiung von Metallen wird der geglühte Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und die Lösung wie vor behandelt.

7. Die Fluorbestimmung gründet sich darauf, dass aus sauren Lösungen beim Eingiessen in eine Lösung von saurem Ammoniumacetat Calciumfluorid, aber nicht -phosphat fällt. Die Fresenius'sche Methode der Zersetzung mit konz. Schwefelsäure und des Auffangens des Siliciumfluorids ist nach Braun (Chem. Ind. **19**. 181) für Knochenmehle und Guanos nicht verwendbar.

8. Die Kohlensäurebestimmung kann in einem der bekannten Apparate ausgeführt werden.

Besondere Vorschriften.

1. Kalisalze Die Kalibestimmung erfolgt wie vor beschrieben.

Feuchtigkeit. 4 bis 5 g werden in einem bedeckten Platintiegel schwach erhitzt.

Unlösliches (Thon und Sand) wird auf gewogenem Filter in der verdünnten salzsauren Lösung von 50 g bestimmt.

2. Chilesalpeter. Feuchtigkeit, Natriumchlorid, Calciumsulfat und Sand sind auf bekannte Weise zu bestimmen.

Stickstoff s. vorher.

3. Kalisalpeter. Ausser den eben genannten Bestandtheilen wird der Kaliumgehalt ermittelt.

4. Ammoniumsulfat. Feuchtigkeit wie vor.

Stickstoff wird durch Kalihydrat und Zink in Ammoniak übergeführt.

Rhodanverbindungen erkennt man qualitativ bei Zusatz von Eisenchlorid.

5. **Blut-, Horn- und Ledermehl, Fleischdüngemehl, Fischguano.** Stickstoff. Eine gute Durchschnittsprobe erhält man, wenn man 10 bis 15 g mit 150 ccm des Kjeldahl'schen Schwefelsäuregemisches bis zu breiartiger Konsistenz erhitzt und auf 200 ccm auffüllt. 20 ccm werden dann, wie es bei der Kjeldahl'schen Methode beschrieben worden ist, weiter behandelt.

Phosphorsäure. Man schmilzt 2,5 bis 5 g mit der 4fachen Menge eines Gemisches von 1 Kaliumnitrat und 2 trockenem Natriumkarbonat, löst in salpetersäurehaltigem Wasser, scheidet die Kieselsäure durch Eindampfen zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser auf und fällt mit 100 ccm Molybdänlösung.

Feuchtigkeit wie vor.

6. **Koprolithe, Phosphorite.** Phosphorsäure. 5 g werden mit 50 ccm Königswasser (3 Salzsäure von 1,12 spez. Gew. und 1 Salpetersäure von 1,25 spez. Gew.) oder mit 20 ccm Salpetersäure von 1,42 spez. Gew. und 50 ccm Schwefelsäure von 1,8 spez. Gew. 1/2 Stunde gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser auf 1/2 l, filtrirt Kieselsäure ab und behandelt 50 ccm des Filtrats nach der Molybdän- oder Citratmethode.

Feuchtigkeit wie vor.

Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Kohlensäure wie bei den allgemeinen Methoden.

7. Phosphatische Guanos. Phosphorsäure wie bei den Phosphoriten.

Stickstoff nach Kjeldahl.

Kohlensäure und Wasser wie vor.

Sand, Thon etc. Der Rückstand vom Kochen mit Salpetersäure und nachherigem Verdünnen wird geglüht. Angewandt 10 g Substanz.

8. Knochenmehl. Asche, Sand. 5 g werden verascht und wie vor mit Salpetersäure behandelt.

Phosphorsäure s. Phosphorite.

Stickstoff nach Kjeldahl oder Will-Varrentrapp.

Feuchtigkeit wie vor.

Die Feinheit wird in 50 bis 100 g durch Siebe bestimmt, von denen Nr. I auf 1 qcm 1089, Nr. II 484, Nr. III 256 Maschen hat, so dass auf 1 qmm bei Nr. I 11, Nr. II 5, Nr. III 2,5 Maschen kommen. Der Rest wird als Mehl Nr. IV bezeichnet.

9. **Knochenkohle, Knochenasche.** Phosphorsäure. 5 g veraschter Substanz werden mit mässig konzentrirter Salzsäure 1/4 Stunde gekocht und zur Abscheidung der Kieselsäure verdampft. Dann nimmt man mit salzsäurehaltigem Wasser auf, filtrirt und verfährt weiter nach den allgemeinen Methoden.

Kohlensäure und Feuchtigkeit wie vor.

Schwefelsäure und Salzsäure fällt man in verdünnter salpetersaurer Lösung durch Bariumnitrat oder Silbernitrat.

Aetzkalk führt man durch mehrfaches Eindampfen mit Ammoniumkarbonatlösung in Karbonat über, bestimmt die Kohlensäure, zieht davon die in der ursprünglichen Substanz vorhandene ab und berechnet aus der Differenz den Kalk.

10. Superphosphate. Stickstoff s. allgemeine Methoden.

Phosphorsäure. Insgesammt wie bei den Phosphoriten.

Wasserlösliche Phosphorsäure. Man versetzt 20 g in einem Literkolben mit 800 ccm Wasser, schüttelt 1/2 Stunde mit dem Apparate von A. Stutzer, der von C. Gerhardt in Bonn zu beziehen ist, aus, filtrirt, versetzt 50 ccm der Lösung mit 50 ccm Citratlösung und 25 ccm Magnesiamischung und schüttelt 1/2 Stunde aus. Von Superphosphaten mit mehr als 20 % wasserlöslicher Phosphorsäure oder Doppelsuperphosphaten werden 25 ccm Lösung mit 50 bis 75 ccm Wasser verdünnt und mit 10 ccm Salpetersäure von 1,42 spez. Gew. 1 Stunde auf dem Sandbade erhitzt. Dann übersättigt man mit Ammoniak, säuert mit Salpetersäure schwach an und setzt nach dem Erkalten 50 ccm Citratlösung und 25 ccm Magnesiamischung zu.

Citratlösliche Phosphorsäure s. allgemeine Methoden.

Feuchtigkeit wie vor.

11. Superphosphatgyps, Phosphatgyps und Gyps werden wie die Superphosphate behandelt, die präcipitirten Phosphate wie die Rohphosphate.

12. Thomasschlacke. Phosphorsäure. Man feuchtet 10 g mit Wasser an, fügt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 1), nach dem Erhärten 50 ccm konzentrirte Schwefelsäure zu und erhitzt ½ Stunde unter Durchrühren stark auf dem Sandbade. Die noch warme Masse wird mit 50 bis 75 ccm Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen auf ½ l aufgefüllt. Nach dem Filtriren durch dichtes Filtrirpapier werden 50 ccm des Filtrats mit 100 ccm Citratlösung versetzt, abgekühlt und mit 25 ccm Magnesiamischung durchgerührt. (Vgl. a. P. Wagner, Chem. Z. **19**. 1419).

Zur Feinmehlbestimmung werden 50 g in einem Siebe, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser besitzt und aus dem Drahtgewebe Nr. 100 von Amandus Kahl in Hamburg hergestellt ist, 15 Minuten mit der Hand oder einer geeigneten Vorrichtung geschüttelt.

13. Peruguano. Stickstoff insgesammt nach Ulsch-Kjeldahl.

Ammoniakstickstoff durch Destillation mit gebrannter Magnesia.

Salpeterstickstoff. Nachdem das Ammoniak abgetrieben ist, bringt man in den Destillationskolben Wasser, 20 g Kalihydrat und soviel Permanganat, dass beim Kochen Blaufärbung eintritt, kocht, lässt erkalten, füllt zu ca. 100 ccm auf, setzt 75 ccm Spiritus und je 8 bis 10 g Zink und Eisen zu und destillirt.

Phosphorsäure. Wasserlösliche wie bei den Superphosphaten, unlösliche wie bei den Rohphosphaten.

Oxalsäure. Lösliche. Man digerirt 10 bis 20 g mit 1 l Wasser 2 Stunden, filtrirt, säuert 100 ccm des Filtrats stark mit Essigsäure an, setzt zur kochenden Lösung Calciumacetat und glüht. Zur Bestimmung der Gesammtoxalsäure kocht man 5 g mit 20 g Natriumkarbonat und 200 ccm Wasser, verdünnt nach dem Erkalten auf 500 ccm, filtrirt und behandelt 50 ccm wie vor.

Kali bestimmt man in 5 g veraschter Substanz nach dem Lösen in Salzsäure.

Feuchtigkeit. 2 g der Substanz bringt man in ein Porzellanschiffchen und dieses in eine Glasröhre, die in einem Luft- oder Wasserbade auf 100 bis 110° erhitzt werden kann. Man saugt einen Luftstrom, der erst durch konzentrirte Schwefelsäure streicht, durch, fängt das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure auf, bestimmt den Gewichtsverlust und zieht von ihm die Prozente Ammoniak ab.

Asche und Sand s. Knochenmehl.

Im aufgeschlossenen Peruguano wird Stickstoff, Kali etc. wie beim rohen Peruguano, lösliche Phosphorsäure wie bei den Superphosphaten bestimmt.

14. Düngergemische. Stickstoff. Ist Stickstoff nur in Form von Ammoniaksalz vorhanden, so destillirt man die wässerige Lösung; Stickstoff in organischen Verbindungen wird nach Kjeldahl bestimmt; Salpeterstickstoff nach dem Zinkeisenverfahren; Stickstoff in verschiedenen Formen wie bei den einzelnen Methoden.

Phosphorsäure s. Superphosphate.

Kali. Man kocht 20 g mit 2 Mal 200 ccm Wasser aus, füllt das Ganze zu 1 l auf, filtrirt und verwendet 50 bis 100 ccm des Filtrats.

Feuchtigkeit. 5 g werden bei 105 bis 110° getrocknet.

Wirthschaftliches.

Angaben über Produktion, Verbrauch, Ein- und Ausfuhr von Kalisalzen, Chilesalpeter und Ammoniumsulfat sind an anderer Stelle gemacht. Hier werden nur einige Daten gegeben, welche die Bedeutung dieser Salze für die Landwirthschaft zeigen.

a) Produktion.

1. Kalisalze. Die Kainitförderung in Stassfurt betrug:

Jahr	Menge in Tonnen zu 1000 kg	Werth in 1000 M.	Jahr	Menge in Tonnen zu 1000 kg	Werth in 1000 M.
1890	361827	5200	1894	726524	10313
1891	472256	6807	1895	680174	9609
1892	548445	7823	1896	877885	13299
1893	646755	9409			

Davon blieben in Deutschland 1891: 2400008 (1890: 1780310), nach Nordamerika gingen 1152450 (786550), in das übrige Ausland 582626 (483292) M.Ctr. Ausserdem wurden an die Landwirthschaft noch 394444 (320940) M.Ctr. Karnallit und Bergkieserit geliefert.

2. Phosphorite. Die Weltproduktion an Phosphaten betrug 1896: 2100000 Tonnen, ohne Einrechnung der Thomasschlacke (Chem. Ind. 21. 16).

In Belgien wurden gewonnen:

Jahr	Menge in Tonnen	Werth in Franken	Jahr	Menge in Tonnen	Werth in Franken
1877	3910	135600	1887	166900	2604000
1880	15745	567000	1888	190000	2660000
1884	69720	1792000	1889	218980	4190000
1885	162250	3182000	1890	301210	5469000
1886	145520	2545000	1896	250000	—

Deutschland gewinnt jährlich rund 300000 Doppelcentner Rohphosphate.

Spanien produzirte 1896: 40000 t.

Norwegen lieferte aus seinen Apatitwerken 1896: 10000 t. 1895 aus den Gruben bei Oedegaarden, wo etwa 100 Mann beschäftigt waren, 600 t. Der Preis für 1 t betrug 65 Kronen gegen 70—75 in den Jahren 1892—1894.

Frankreich produzirte 1891 im Gebiete der Somme 278000 t Phosphate, die zur Superphosphatfabrikation Verwendung fanden, und 56000 t mit geringerem Gehalte, in den übrigen Werken bezw. 30000 und 110500 t; 1896 zusammen mit Algier 684670 t, von denen 647240 im Lande verbraucht wurden. In Algier wurden 1895 121475 t gefördert.

In England wurden gefördert:

Jahr	Menge in Tonnen	Werth an der Grube in £
1888	22500	43312
1889	20000	38250
1890	18000	29500
1891	10000	20000
1894	700	1277
1895	500	875
1896	3000	5280

Russland gewann 1887: 7053392 kg, 1888: 12776400 kg und 1889: 9991800 kg Phosphorit.

Die Vereinigten Staaten von Amerika förderten:

1891:	587988	Tonnen	im	Werthe	von	3651150	Dollar
1892:	681571	„	„	„	„	3296227	„
1893:	941368	„	„	„	„	4136070	„
1894:	976059	„	„	„	„	3395688	„
1895:	844802	„	„	„	„	2577643	„
1896:	317721	„	„	„	„	1049655	„ am Produktionsorte.

Süd-Carolina produzirte:

Jahr	Menge in long tons[1]	Jahr	Menge in long tons[1]
1867	6	1888	448567
1868	12262	1889	548585
1878	210322	1890	537149
1886	430549	1891	500000
1887	480558		

Von der Ausbeute des letzten Jahres wurden 400000 t im Lande verbraucht.

In Florida wurden 1888 1000 t, 1891 160000 t und 1894 460000 t Phosphorite gewonnen. Die jährliche Produktion an 75 %igem Materiale dürfte aber erheblich kleiner sein.

Canada produzirte:

Jahr	Menge in Tonnen	Werth in $
1889	30988	316662
1890	31753	361045
1891	23588	161693
1896	570	3990

3. Präcipitat erzeugte Deutschland 1890 5000 t.

4. An Thomasschlackenmehl wurde gewonnen nach R. Hasenclever (Chem. Ind. **1892**. 73):

	1891 Tonnen	1890 Tonnen
In Deutschland[2]), Oesterreich, Luxemburg . .	617600	550900
„ England	178700	163500
„ Frankreich	84500	78320
„ den übrigen Ländern	65000	53300

5. An Knochenmehl erzeugte Deutschland 1890 75000 t.

6. An Superphosphat etwa 600000 t gegen 400000 t im Jahre 1883, 6850 t im Jahre 1872 und 1000 t im Jahre 1867. Die Herstellung beschäftigt 88 Fabriken, während 1873 nur 3 bestanden (H. Wichelhaus, Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit. Braunschweig 1893. S. 23). In Italien arbeiteten nach A. Menozzi 1895 50 Fabriken, davon 20 in der Lombardei und erzeugen jährlich 150 Millionen Tonnen künstliche Dünger im Werthe von 15 Millionen Francs.

7. An Heringsguano wurden von Schweden während des Frühjahres 1894 bis 1895 7500 Tonnen hergestellt, die meist nach Frankreich, Deutschland und Belgien gingen.

Die Rentabilität der deutschen Düngerfabriken ergiebt sich aus folgenden Durchschnittsdividenden (Chem. Ind. **18**. 421):

---

[1]) 1 long ton = 1016 kg.

[2]) 40 Fabriken.

1885	2,97 %	1891	9,65 %
1886	2,27	1892	9,85
1887	5,29	1893	8,35
1888	8,25	1894	6,69
1889	10,23	1895	3,75
1890	10,95		

b) Verbrauch.

Deutschland verbrauchte 1890 etwa 18 Millionen Centner künstlichen Dünger im Werthe von 90 Millionen Mark, **Frankreich** für 130 Millionen Francs.

Im Einzelnen wurden in Deutschland 1890 für landwirthschaftliche Zwecke verwendet:

Art des Düngemittels	Menge in Tonnen
Chlorkalium	15 113
Kaliumsulfat	6 130
Kaliummagnesiumsulfat	108 302
Chilesalpeter und Ammonsulfat . . .	300 000 bis 325 000
Phosphorsäurehaltige Düngemitttel . .	550 000 bis 700 000

Die **Vereinigten Staaten** verbrauchten 1895 etwas über 2 Millionen Tonnen Düngemittel, zu deren Herstellung 600000 t Rohphosphat nöthig waren.

c) Einfuhr und Ausfuhr.

Ein grosser Theil des deutschen Imports geht über **Hamburg** und **Harburg**. In diese Häfen wurden **eingeführt**:

Jahr	Peru-guano	Phos-phatische Guanos	Mineral-phosphate	Knochen, Knochen-asche und -kohle	Fisch-guano	Fleisch- und Knochen-mehl	Chile-Salpeter	Schwefel-saures Ammoniak
	ca. Tonnen							
1883	4 800	40 200	61 200	41 000	4 900	6 200	—	—
1884	1 200	32 700	65 600	40 600	5 800	7 300	—	—
1885	—	29 700	48 900	32 000	8 000	9 800	246 900	60 000
1886	22 800	38 000	28 000	41 000	7 500	7 300	224 000	64 000
1887	5 000	47 500	72 500	28 500	8 700	12 000	342 000	60 000
1888	—	36 500	65 500	43 500	6 500	11 000	510 000	67 000
1889	15 200	25 800	99 000	43 500	6 700	16 000	610 000	60 800
1890	15 600	24 400	136 900	57 200	10 900	45 100	634 000	54 700
1891	9 200	45 000	76 000	52 600	5 800	27 000	786 000	45 800
1892	7 400	22 200	146 700	48 600	9 800	23 000	656 000	59 900
1893	14 800	5 700	215 600	50 000	13 600	28 100	565 000	65 600
1894	26 000	7 000	248 700	49 700	14 800	37 200	807 800	39 600
1895	8 468	4 410	151 613	32 979	14 036	32 958	852 375	32 730
1896	6 479	1 993	88 329 1/2	12 282	6 386	13 753	535 250	13 805
1897	236	—	105 813	14 499	5 211	13 690	375 923	14 952

Ausserdem wurden an **Damaraland-Guano** 1897 eingeführt 649 Tonnen.

Der Absatz von Kalisalzen, die vorwiegend zu Düngezwecken benutzt wurden, nach dem Auslande betrug in Tonnen:

Jahr	Chlorkalium	Kaliumsulfat und Kaliummagnesiumsulfat
1894	94000	25000
1895	79000	23000
1896	86000	16000

Belgien führte aus und ein:

Jahr	Dünger				Guano			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in Tonnen	Werth in 1000 Frcs.	Menge in Tonnen	Werth in 1000 Frcs.	Menge in Tonnen	Werth in 1000 Frcs.	Menge in Tonnen	Werth in 1000 Frcs.
1888	62745	12549	56088	11218	19147	5744	19789	5937
1889	86817	17363	121741	24348	26239	7872	22475	6743

Im Jahre 1891 importirte es 103484 t Dünger im Werthe von 20697000 Frcs. und exportirte 120991 t im Werthe von 24198000 Frcs.

Frankreichs Antheil am Düngerhandel zeigt folgende Tabelle:

	Einfuhr in Tonnen		Ausfuhr in Tonnen	
	1891	1890	1891	1890
Blutmehl	2246	1207	178	133
Knochen, calcin.	525	44	11	98
Knochenkohle, gebrauchte	158	411	273	581
Superphosphat	97315[1])	98836	35401	26698
Guano	4997	4350	1559	1738

Oesterreich-Ungarn's Düngerhandel zeigt folgende Tabelle:

Jahr	Dungmittel, künstliche (nicht aus Salzgemischen)		Knochen		Knochenasche, -Mehl, -Kohle (todte), nur zu Dungzwecken verwendbar	
	Einfuhr in Tonnen	Ausfuhr in Tonnen	Einfuhr in Tonnen	Ausfuhr in Tonnen	Einfuhr in Tonnen	Ausfuhr in Tonnen
1888	11650	4938	3085	4990	4151	7809
1889	14285	12862	3490	4773	5712	11220
1890	18375	18696	3125	4065	12615	6950
1891	21693	12633	—	—	13040	3560
1892	26834	12558	—	—	17847	4939
1893	34145	17967	—	—	22657	5903
1894	38737	10209	4551	3835	27032	4901
1895	35413	11898	—	—	13648	4300
1896	37922	21602	4580	4712	15396	4862
1897	36296	8259	—	—	18739	4320

Ausserdem wurden 1895: 8394, 1896: 9698 t „Düngesalze“ eingeführt.

[1]) Davon aus Belgien 68207 t, aus England 22023 t.

Grossbritannien führte an künstlichem Dünger aus:

Nach	Menge in Tonnen							Werth in £						
	1889	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1889	1890	1891	1892	1893	1894	1895
Deutschland	81645	81395	75549	67613	63694	71946	59827	502310	488246	400201	393219	498080	497072	329945
Belgien	17302	14441	17015	23204	19626	15129	19331	197627	164833	187420	218857	215586	188707	185472
Frankreich	50669	41677	43651	51144	55069	60793	47197	317704	260134	275016	309502	311809	337801	245665
Spanien	33057	26819	34274	37836	36107	36948	42996	237083	249508	324892	335541	323877	385827	369691
Westindien	21369	22704	21266	21846	20275	17371	14571	218485	230886	210659	208929	213826	187551	132482
Sonstigen Ländern	124113	130560	130411	137482	157817	153098	145333	576961 [1]	679066	714375	670351	746243	737611	689090
Zusammen	328155	317596	322166	339125	352588	355285	329255	2050170	2072673	2112563	2136399	2309421	2334569	1952345

Ferner insgesammt 1896: 354357 t, 1897: 407982 t im Werthe von 1968539 £.

Der Handel mit Phosphaten, Knochen und Guano gestaltete sich folgendermassen:

Waare	Ein- bezw. Ausfuhr	1889		1890		1891		1892		1893		1894		1895		1896	
		Menge in Tonnen	Werth in £	Menge in Tonnen	Werth in £	Menge in Tonnen	Werth in £	Menge in Tonnen	Werth in £	Menge in Tonnen	Werth in £	Menge in Tonnen	Werth in £	Menge in Tonnen	Werth in £	Menge in Tonnen	Werth in £
Phosphate	Einfuhr	—	—	343501	849452	256772	628395	—	—	323527	594467	379984	729935	359659	634714	291314	465931
Knochen	Einfuhr	62855	310263	69949	372048	—	—	63008	268452	44924	198592	88664	412627	74056	320054	—	—
Guano	Einfuhr	26804	190783	28005	167181	23623	138642	27874	189433	18311	94121	28207	144111	49849	392395	20214	104354
Guano	Ausfuhr	—	—	3589	29180	1056	10458	1929	12000	—	—	—	—	—	—	—	—

An Ammoniumsulfat wurden 1893: 115119, 1894: 103338 tons ausgeführt.

[1]) Davon nach Russland für 84002 £.

In den freien Verkehr des deutschen Zollgebiets wurden ein- bezw. aus ihm ausgeführt in Tonnen:

Waarengattung	Ein- bezw. Ausfuhr	Jahr	Belgien	Frankreich	Grossbritannien	Italien	Niederlande	Norwegen und Schweden	Oesterreich-Ungarn	Portugal und Spanien	Russland	Schweiz	Vereinigte Staaten	Britisch-Ostindien	Gesammt-Ein- bezw. Ausfuhr Tonnen	Gesammt-Ein- bezw. Ausfuhr 1000 M.
Superphosphat (vom 1. Juli 1888 bis 31. August 1890 auch Knochenasche)	Einfuhr	1887	3868	202	3218	—	4866	—	1282	—	—	—	1412	—	40540	3243
		1888	9952	5845	13191	—	4018	—	1753	—	—	—	2500	—	81582	7342
		1889	28940	9011	21860	—	3716	—	8740	—	—	—	4789	—	124962	12246
		1890	29560	8179	41043	1286	9761	174	16646	763	1159	146	4227	22	148440	16224
		1891	35562	3189	26755	—	6049	—	—	—	—	200	—	—	114011	12541
		1892	33057	2568	12177	—	4489	1080	3754	1426	654	150	2718	—	86851	7817
		1893	45592	5210	15687	—	7674	—	1474	—	—	—	3715	—	111735	—
		1894	46851	7312	28599	—	9317	—	195	—	101	—	—	—	124373	—
		1895	38183	5849	18837	—	9219	—	—	—	—	—	—	—	96099	—
		1896	32027	2431	15964	—	3763	—	—	—	—	—	—	—	81740	—
		1897	53931	880	22318	—	3354	—	—	—	—	—	—	—	110782	—
	Ausfuhr	1887	4112	4440	—	811	12616	—	7759	—	2072	7874	—	—	44087	4188
		1888	8367	5607	—	501	18816	—	10212	—	2265	9744	—	—	60507	6051
		1889	3206	5271	—	1217	28797	—	14691	—	2968	14042	—	—	75555	8160
		1890	261	1966	943	996	9920	1097	22453	3	4493	12457	1	13	56253	6706
		1891	2027	731	1474	1578	849	387	—	—	2887	12004	—	—	43318	5198
		1892	1574	692	1243	4511	1200	1595	24022	295	3695	13726	—	—	56075	5607
		1893	847	—	84	3073	1466	618	32637	—	4244	15998	—	—	62800	—
		1894	—	358	—	2152	1171	491	35274	—	3977	15095	—	—	60569	—
		1895	—	—	—	1527	959	—	26586	—	4699	13559	—	—	55742	—
		1896	—	1391	—	954	—	—	27849	—	5001	14332	—	—	57391	—
		1897	—	5327	—	—	2502	—	27798	—	5250	15550	—	—	62700	—
Knochenmehl	Einfuhr	1887	—	—	—	—	—	—	5592	—	11799	—	—	—	23433	2578
		1888	—	—	—	—	—	—	4812	—	10444	—	—	—	21335	2240
		1889	—	—	—	—	—	—	5115	—	13355	—	—	—	22481	2473
		1890	—	—	—	—	—	—	—	—	17728	—	—	—	37426	4117
		1891	—	—	—	—	—	—	—	—	13340	—	—	—	27326	3006
		1892	910	149	592	—	2353	10	2824	—	15204	15	453	1491	24607	2707
		1893	2156	—	—	—	2293	—	4137	—	18754	—	—	4677	33458	—
		1894	1485	—	—	—	2439	—	3389	—	17587	—	—	7181	34634	—
		1895	1024	—	294	—	1412	—	2215	—	10667	—	—	7523	24335	—
		1896	471	—	—	—	1794	—	3141	—	12275	—	—	6098	25184	—
		1897	—	—	—	—	2804	—	2769	—	16269	—	—	4805	28278	—

Russland exportirte in den Jahren 1888 bis 1890 Knochen im Werthe von 1704000, 1826000, 2040000 Rubeln; 1894: 1695000 Pud im Werthe von 1362000 Rubeln und 1895: 1130000 Pud im Werthe von 824000 Rubeln.

Der Handel in Düngemitteln betrug:

Jahr	Einfuhr: Menge in 1000 Pud	Einfuhr: Werth in 1000 Rub.	Ausfuhr: Menge in 1000 Pud	Ausfuhr: Werth in 1000 Rub.
1892	2579	1184	525	362
1893	2743	1212	770	454
1894	3113	1403	935	612
1895	2334	1012	926	637

Die Schweiz importirte und exportirte an Guano und Kunstdünger (aufgeschlossen und nicht aufgeschlossen):

Jahr	Einfuhr in Tonnen	Ausfuhr in Tonnen	Jahr	Einfuhr in Tonnen	Ausfuhr in Tonnen
1888	10140	578	1893	45530	1014
1889	23809	679	1894	31168	149
1890	25316	882	1895	42856	622
1891	26584	866	1896	48570	581
1892	35940 [1])	958 [1])	1897	56284	596

In Spanien wurden an Dünger eingeführt:

	1890 Werth in M.	1894 Menge in Tonnen
Aus Grossbritannien	3381103	8833
„ Frankreich	2798566	7934
„ Peru	1496289	1250
„ Deutschland	287520	2335
„ Belgien	223269	802
„ anderen Ländern	67480	336
Insgesammt	8254227	21490

Italien führte 1895 75705 t Dünger im Werthe von 6813450 Lire ein, darunter aus Deutschland 3597 t im Werthe von 323730 Lire.

In die Vereinigten Staaten von Amerika wurden eingeführt bezw. aus ihnen ausgeführt:

Jahr	Einfuhr von Guano: Menge in Tonnen	Guano: Werth in Doll.	Phosphaten: Menge in Tonnen	Phosphaten: Werth in Doll.	anderen Düngern: Menge in Tonnen	anderen Düngern: Werth in Doll.	Ausfuhr von künstlichem Dünger: Menge in Tonnen	Ausfuhr: Werth in Doll.
1888/89 [2]) . .	14274	289745	34603	338965	—	984952	129539	988569
1889/90 . . .	8432	111811	30249	304590	—	797588	227593	1618681
1890/91 . . .	10615	185771	34171	296540	—	1043073	231915	2182274
1891/92 . . .	4158	61264	25535	162512	—	1207509	251104	2657120
1892/93 . . .	4170	71700	19982	112033	—	1048236	—	—

[1]) Von 1892 ab zusammen mit Abfallschwefelsäure.

[2]) Vom 1. Juli bis 30. Juni.

Peters.

Sprengstoffe.

Explosiv- oder Sprengstoffe sind solche Substanzen, welche durch äussere Einwirkungen: Wärme, Druck, Stoss mehr oder minder vollständig aus dem festen oder flüssigen Aggregatzustande plötzlich in den gasförmigen übergehen. Die Gase bringen in einem geschlossenen Raume hohen Druck und eine grosse Summe mechanischer Arbeit hervor. Der Gasdruck ist um so mächtiger, je mehr Wärme bei der Zersetzung frei wird, wodurch die entstehenden Gase noch bedeutend ausgedehnt werden. Entweder sind die Sprengstoffe Gemenge mehrerer einfacher Körper (Knallgas), oder einfache chemische Verbindungen (Chlorsticksoff, Nitroglycerin etc.), schliesslich Gemenge verschiedenartiger Substanzen (Schiesspulver, Pikratpulver). Fast alle Explosivstoffe enthalten reichlich Sauerstoff, nur wenige, wie Chlorstickstoff, Knallanilin, entbehren desselben. Die Wirksamkeit der meisten Explosivstoffe hängt von ihrer chemischen Zusammensetzung ab; man unterscheidet jetzt hiernach explosive Gemische und einfache chemische Verbindungen. Bei den ersteren wird der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff gewöhnlich durch Salpeter, chlorsaures Kali, selten Salpetersäure geliefert. Diese oxydirenden Verbindungen werden mit den verbrennlichen Substanzen: Schwefel, Phosphor, Kohle, Zucker etc. vermischt (Schiesspulver etc.). Viel wichtiger sind die Explosivstoffe, welche chemische Verbindungen darstellen. Hierher gehören Nitroglycerin, Schiessbaumwolle, Pikrinsäure und Pikrate, Knallquecksilber. Bei diesen Körpern, meist organischen Nitroverbindungen, ist die Explosion eine viel heftigere als bei Gemischen, da die verbrennenden und verbrennlichen Elemente im Molekül der Verbindung selbst neben einander gelagert sind, so dass eine viel schnellere und innigere Verbrennung oder Zersetzung eintreten muss. Die Wirkung ist hier häufig zu heftig, um den Explosivstoff für sich allein zu verwenden. Man vermischt dann mit einem indifferenten, die Kraft der Explosion schwächenden Körper (Dynamit), umgekehrt können aber auch zur Verstärkung der Wirkung verschiedene Sprengstoffe mit einander gemischt werden.

Die Anwendung der Explosivstoffe gründet sich auf die Wirkung, die sie hervorbringen. Dieselbe hängt von der Vergasungsdauer, vom Volumen der sich entwickelnden Gase und der bei ihrer Zersetzung erzeugten Temperatur ab. Die während der Reaktionsdauer entwickelte Wärme verstärkt den Effekt der Explosion dadurch, dass sie das entwickelte Gasvolumen expandirt. Die bei der Explosion eines Sprengstoffs auftretende Wärmemenge ist eine ganz bestimmte und stets die gleiche, ob die Explosion schnell oder langsam vor sich geht. Jedoch hängt die Wirkung von der Schnelligkeit ab, mit der die Bildung und Expansion der Gase erfolgt. Erfährt demnach ein Explosivstoff dieselbe chemische Zersetzung, auf welche Weise auch die Entzündung erfolgt, so wird die gesammte Summe von Kraft, die er entwickelt, zwar stets dieselbe sein, aber die Explosionswirkung wird von der Dauer der Reaktion abhängen. Je nachdem die Wirkungsweise bei langsamer Vergasung eine mehr treibende, bei schneller Vergasung eine mehr zermalmende ist, pflegt man die Sprengstoffe in „minder sprengkräftige“ oder „gewöhnliche“ und in „sehr sprengkräftige“ oder „brisante“ einzutheilen. Eine strenge Trennung ist nicht durchführbar, jedoch zählt man alle Sorten Schwarzpulver zu den gewöhnlichen, Schiesswolle, Dynamit zu den brisanten Sprengstoffen. Das rauchlose Pulver steht in der Mitte zwischen beiden.

Wird durch A die Wärmemenge bezeichnet, die bei der Explosion eines Kilo Sprengstoff erzeugt wird, so ist die geleistete Arbeit, in Meterkilogramm ausgedrückt, = 425 A, welche Zahl in der Praxis natürlich niemals erreicht wird. Diese Explosionswärme kann durch Calorimeter gemessen werden. Man bringt die abgewogene Menge des zu prüfenden Sprengstoffes in einen geschlossenen Rezipienten, den man in ein von schlechten Wärmeleitern umgebenes, mit Wasser gefülltes Gefäss getaucht hat, zur Explosion. Vor- und nachher misst man die Temperatur des Apparates und leitet, aus der Temperaturzunahme und der Wärmekapazität des Apparates die Explosionswärme ab.

Nach Berthelot ist die mechanische Arbeit der wichtigsten Sprengstoffe, entsprechend ihrer latenten Wärme:

	Cal.	mkg		Cal.	mkg
1 kg Nitroglycerin . .	1570	667000	1 kg Schiessbaumwolle .	1074	456000
Nitromannit . .	1513	643000	Schiesspulver . .	725	308000
Spranggelatine . .	1530	650000	(75% KNO_3)		
(92% Nitrogl.			Sprengpulver . .	520	220000
+ 8% Schiessw.)			Kaliumpikrat . .	780	330000
Dynamit	1178	500000	Knallquecksilber .	403	170000
(75% Nitrogl.)					

Roux und Sarrau fanden folgende Werthe:

Feines Jagdpulver	849 Cal.
Geschützpulver	795
Gewehrpulver B	773
Exportpulver	736
Sprengpulver	612
Chlorstickstoff	339
Nitroglycerin[1])	1784
Schiessbaumwolle	1123
Pikrinsäure	852
Kaliumpikrat	840
Gemenge von Kaliumpikrat 55, Salpeter . . 45 . .	964
Gemenge von Kaliumpikrat 50, Salpeter . . 50 . .	1224
Knallquecksilber	752

Bunsen und Schischkoff bestimmten die von 1 kg Schiesspulver entwickelte Wärme auf 619,5 Calorien.

Nobel und Abel fanden für:

Kieselpulver W. A.	721,4 Cal.
R. L. G., W. A.	725,7
F. G., W. A.	738,3
Curtis und Harvey's Nr. 6	764,4
Spanisches Cylinderpulver	767,3
Sprengpulver	516,8

Nach Berthelot berechnet man die Verbrennungswärme eines Sprengstoffes aus der Verbrennungsgleichung und der im Anfangs- wie im Endzustande von jedem Bestandtheile entwickelten oder absorbirten Wärmemenge: die Differenz der beiden ergiebt die Anzahl der Calorien, welche bei der Verbrennung des Explosivstoffes entstehen.

Unter Verbrennungstemperatur eines Sprengstoffes versteht man diejenige, welche die Verbrennungsprodukte annehmen würden, wenn die Verbrennungswärme ausschliesslich zu dessen Erhitzung diente. Sie ist von der Verbrennungswärme sehr verschieden und eine ausserordentlich hohe. Nach Prechtl beträgt sie bei der Verpuffung von Schiesspulver 8984°. Bunsen und Schischkoff sowie Sarrau gelangten zu niedrigeren Resultaten, ebenso Nobel und Abel. Letztere berechneten die Verbrennungstemperatur für Kieselpulver oder R. L. G.-Pulver auf 2100°, für spanisches Cylinderpulver auf 2200°, für Sprengpulver auf 1800°.

v. Vuich giebt für Schwarzpulver 1874°, für Nitroglycerin 3005° an.

---

[1]) Erhalten durch Multiplikation des Resultates von 75%igem Dynamit mit $4/3$.

Der im Entstehungsmomente einer Explosion entwickelte Druck kann ebenfalls mit Hülfe gewisser Apparate, Gasdruckmesser, gemessen werden. Die von Rodmann, Uchatius, Nobel u. A. konstruirten Apparate sind derartig eingerichtet, dass die Explosionsgase durch Eindrücken eines Meissels in eine Metallplatte, Komprimirung von Kupfercylindern oder Pressung von Bleicylindern in einen konischen Kanal von kleinem Durchmesser bestimmte Deformationen hervorbringen, aus deren Grösse und Ausdehnung der Gasdruck zu berechnen ist (conf. Schellbach, Ueber Explosivstoffe. Berlin 1882. S. 27). Nobel und Abel fanden auf diese Weise, dass, wenn 1 kg Schiesspulver derart entzündet wird, dass die Explosionsgase den Raum von 1 l einnehmen, der von ihnen ausgeübte Druck 6400 Atm. = 6611 kg auf den cm^2 beträgt. Mit allmälig wachsender Ladung vergrössern sich natürlich auch die Drucke.

Die Energie eines Sprengstoffes kann praktisch nie vollständig ausgenutzt werden. Beim Schleudern von Geschossen z. B. wird nur der Theil der Arbeit nutzbar gemacht, welchen die Gase bis zur Geschützmündung leisten, ihre weitere Ausdehnung beim Verlassen des Rohres, die Erhitzung des Geschützes etc. gehen als Arbeit verloren. Bei Sprengungen entweicht viel Gas, ehe es Arbeit leisten kann, durch Risse des Gesteines etc.

Von grosser Bedeutung für die Theorie der Explosivstoffe sind die Bedingungen, unter welchen die Explosion hervorgerufen wird. Man unterscheidet jetzt hiernach direkt explodirbare und indirekt explodirbare. Zu ersteren gehören diejenigen, welche durch unmittelbare Einwirkung (Entzündung) zur Kraftentfaltung gebracht werden (Schiesspulver, lose Schiesswolle etc.), zur zweiten diejenigen, welche hierzu eines Zwischenmittels z. B. Zündhütchens bedürfen (Nitroglycerin, gepresste Schiesswolle etc.). Der charakteristische Unterschied beider Gruppen liegt in der Verschiedenheit des Initialimpulses, dessen sie zur Einleitung der Explosion oder Detonation bedürfen. Bei ersteren wird durch lokale Erhitzung der Beginn der Reaktion eingeleitet, um schnell die Entzündungstemperatur herbeizuführen. Mit letzterer ist hier die Explosionstemperatur identisch. Bei der zweiten Gruppe liegt die Explosionstemperatur bedeutend höher als die Entzündungstemperatur. Durch einfache Zündung können also die hierher gehörigen Stoffe nicht zur Explosion gebracht werden, sie brennen einfach ab. Erst durch viel höhere direkte Erhitzung bis zur Explosionstemperatur oder durch mechanische Einwirkung gelangen sie zur Explosion. Die Explosionstemperaturen einiger Sprengstoffe sind nach Schellbach folgende:

Diazobenzolnitrat	90° C.
Gewehrpulver	191
Knallquecksilber	200
Schiessbaumwolle	220—250
Nitroglycerin	230—257
Antimontrisulfid und Kaliumchlorat	280
Jagdpulver	288
Geschützpulver	295
Ammonium und Kaliumpikrat	336

Durch geringe Zusätze kann die Sensibilität der Sprengstoffe bedeutend variirt werden. Dynamit ist weniger empfindlich als Nitroglycerin, mit Kampfer vermischter Dynamit weniger sensibel als unvermischter; nasse oder mit Paraffin imprägnirte Schiesswolle kann nur durch eine mit trockener Schiesswolle geladene Zündpatrone, die selbst durch Knallquecksilber gezündet wird, zur Detonation gebracht werden. Beim rauchlosen Pulver, wesentlich nitrirte Cellulose, die mit Essigäther oder anderen Lösungsmitteln gelatinirt ist, ist die Sensibilität für den Stoss ausserordentlich herabgesetzt.

Der Begriff der nicht direkt explodirbaren (detonirenden) Sprengstoffe deckt sich im Allgemeinen mit dem der brisanten. Ihre äusserst heftige Wirkung beruht auf der Schnelligkeit, mit der die einmal durch Stoss etc. eingeleitete Zersetzung um sich greift. Die Wirkung des die Detonation einleitenden Körpers (Knallquecksilber) beruht nach neueren Ansichten (Berthelot, Vieille, Abel) weniger in der Erzeugung eines hohen Hitzegrades, als in der Hervorbringung eines hohen Gasdrucks, der durch sein plötzliches Auftreten im Stande ist, den Sprengstoff in so hohem Grade zu erschüttern, dass die denselben darstellenden chemischen Verbindungen zum Zerfall oder zum Austausch ihrer Bestandtheile gebracht werden. Es ist anzunehmen, dass bei der Detonation brisanter Sprengstoffe nicht wie beim Schwarzpulver eine unmittelbare Uebertragung der durch den

Verbrennungsprozess erzeugten Hitze stattfindet, sondern dass der von dem Zünder an einer Stelle erzeugte Schlag durch Schwingungen der kleinsten Theile weitergeleitet wird. Daher ist die Detonation am sichersten, wenn der Detonationseinleiter mit dem Sprengstoff in möglichst enge Berührung gebracht wird.

Die Vergasungsdauer eines detonirenden Sprengstoffes verhält sich zu der eines direkt explodirbaren wie 1 : 500. Die dadurch entwickelte Hitze ist bei der Detonation grösser als bei der Explosion, daher ist auch die Wirkung der brisanten Sprengstoffe eine viel grössere (zermalmende) als die der explodirenden. Diese zermalmende Wirkung tritt ohne Rücksicht darauf ein, ob sich der Sprengstoff in fester Einschliessung oder lose befindet. Die Vergasungsgeschwindigkeit der brisanten Sprengstoffe ist so gross, dass selbst die Luft wie eine Einschliessung wirkt, weshalb Geschosse, Eisenbahnschienen, Geschützrohre etc. durch lose aufgelegte Schiesswollkörper zerdrückt werden.

Nitroglycerin, gepresste Schiesswolle, Knallquecksilber gehören zu den brisantesten Sprengstoffen. Nach Trauzl bringt 1 kg Schwarzpulver, in einem Würfel von 100 mm Seite einschliessbar, in 0,01 Sekunden eine Arbeitsleistung von 200000 mkg hervor, 1 kg Dynamit dagegen, welches einen Würfel von 90 mm Seitenlänge einnimmt, schon in 0,00002 Sekunden ca. 1000000 mkg. Während 5 kg Pulver auf einer 19 mm Eisenplatte angezündet, verpuffen, ohne dieselbe zu verbiegen, schlägt 0,5 kg Dynamit eine 26 mm-Platte vollkommen durch.

Von der Energie der Sprengstoffe hängt auch ihre Verwendung ab. Die langsam explodirenden Stoffe sind besonders zum Schleudern von Geschossen geeignet, während brisante die eigentlichen Sprengstoffe darstellen.

Das Schwarzpulver.

Geschichtliches. Die Erfindung des Schiesspulvers reicht wahrscheinlich bis ins graue Alterthum zurück. Die Ansichten darüber sind sehr verschieden. Am wahrscheinlichsten ist es, dass zuerst die Chinesen wie so viele andere wichtige Entdeckungen auch die des Schiesspulvers oder ähnlicher explodirbarer Gemische gemacht haben. Ob sie dasselbe schon, wie einige berichten, im 1. Jahrhundert n. Chr. zum Schleudern von Geschossen angewandt haben, ist zu bezweifeln. Auch den indischen Völkern sind schiesspulverartige Mischungen früh bekannt gewesen, welche sie zu Raketen benutzt haben sollen. Eine dem Schiesspulver sehr ähnliche Mischung war das griechische Feuer, welches im 7. Jahrhundert von Kallinikos aus Heliopolis erfunden worden sein soll, wahrscheinlich ist es aber von Syrien und in weiterer Zurückführung von China nach Griechenland gekommen. Die Araber kannten ebenfalls schon früh entzündbare Mischungen, aber erst im 13. Jahrhundert verwandten sie Gemische von Salpeter, Schwefel und Kohle, was sie wahrscheinlich von den Chinesen gelernt hatten. Nach einer arabischen Handschrift erkannten sie auch die treibende Kraft dieses Pulvers und wären daher als die Erfinder des eigentlichen Schiesspulvers anzusehen [1]). O. Guttmann gelangt zu dem Schlusse, dass das Schiesspulver sich allmälig aus dem griechischen Feuer entwickelte; dass es bekannt war, ehe man an seinen Gebrauch in Gewehren und Geschützen dachte; dass man es erst später mit reinen Bestandtheilen und in guter Mischung erzeugen lernte; dass erst dann auch die treibende Kraft entdeckt wurde und entdeckt werden konnte; dass die Araber in der Kenntniss von pulverähnlichen Mischungen am frühesten, etwa um 1280, erfahren waren; dass die Ausnutzung der treibenden Kraft und Erfindung von Schiesswaffen in Deutschland etwa im Jahre 1313 durch den Mönch Berthold Schwarz aus Freiburg i. B. erfolgte.

Die erste Verwendung von Schiesspulver in Europa zu Kriegszwecken, zunächst bei Belagerungen, wird für die Mitte des 14. Jahrhunderts angegeben. In Augsburg, Spandau und Liegnitz bestanden um diese Zeit schon Pulverfabriken. In der Schlacht von Cressy (1346) wurden zum ersten Male Geschütze angewandt, welche bald darauf auch in den deutschen Heeren eingeführt wurden. In Russland wurde 1389, in Schweden 1400 der erste Gebrauch von Feuerwaffen gemacht. Ursprünglich wurden die Bestandtheile des Pulvers fein gepulvert und von Hand durchmischt; erst 1525 begann man in Frankreich es zu körnen und zu sortiren.

---

[1]) Nach O. Guttmann, Ind. d. Explosivstoffe 1895 ist der Werth dieser Handschrift jedoch zweifelhaft, so dass es nicht zu entscheiden, ob sie als die Erfinder bezeichnet werden können.

Man unterschied in Deutschland: Schlangenpulver (Stückpulver, Karthaunenpulver), Hackenpulver, Handrohrpulver (Musketenpulver, Pürschpulver). Ungekörnt war das Zündpulver und das zu Feuerwerkskörpern verwendete Werkpulver. 1777 bis 1778 machte Lavoisier seine Versuche über die Verpuffung des Pulvers. Um dieselbe Zeit versuchte Berthollet die beste Pulvermischung zu finden und gelangte zu den Verhältnissen: 16 Thle. Salpeter, 1 Thl. Schwefel, 3 Thle. Kohle (80 : 5 : 15).

Darstellung. Das gewöhnliche Schiesspulver ist ein Gemisch von Kalisalpeter, Schwefel und Kohle.

Der Salpeter, welcher Kalisalpeter sein muss, da der Natronsalpeter wegen seiner Hygroskopicität zur Bereitung von Schiesspulver untauglich ist und nur beim Sprengpulver theilweise Verwendung findet, wird vorher einer genauen analytischen Prüfung unterzogen und in grösseren Pulverfabriken meist noch geläutert, da nur ganz reiner, möglichst chlorfreier Salpeter ein gutes Schiesspulver liefert. Das Läuterungsverfahren, wie es z. B. in der königlichen Pulverfabrik zu Spandau ausgeführt wird, besteht im Wesentlichen darin, dass man den Salpeter in grossen kupfernen Kesseln unter Zusatz von Leim in Wasser löst, den sich an der Oberfläche bildenden Schaum, organische Stoffe, abschöpft, die Lauge bis zur Konzentration von 45° Bé. eindampft, colirt und in Krystallisirpfannen unter beständigem Umrühren mit hölzernen Haken erkalten lässt, wodurch der gereinigte Salpeter als feines Krystallmehl ausfällt. Den auskrystallisirten Salpeter lässt man in Körben abtropfen und wäscht ihn darauf in kupfernen Behältern durch Begiessen mit Flusswasser aus. Den gewaschenen Salpeter breitet man zum Trocknen auf grossen, mit leinenen Decken belegten Gitterrahmen aus und entfernt schliesslich den Rest von Feuchtigkeit in kupfernen Trockenpfannen, die durch warme Luft erhitzt werden. In neuerer Zeit wird der Salpeter mit Hülfe von Centrifugen gereinigt. Hier wird er mit hölzernen Haken beständig umgewendet, wobei ein Zusammenballen der Stücke vermieden wird. Fängt der Salpeter an zu stäuben, so gilt er für trocken und wird in hölzerne Tonnen von 50 kg Inhalt geschüttet. Das französische Läuterungsverfahren ist ähnlich, während in England ein komplizirtes geübt wird (vergl. Guttmann, Ind. d. Explosivstoffe. S. 31).

Der Schwefel muss ebenfalls ganz rein sein, insbesondere darf er keine schweflige Säure und Schwefelsäure enthalten. Man wendet daher niemals Schwefelblumen, sondern Stangenschwefel an, welchen man vorher zu prüfen und eventuell ebenfalls zu läutern hat. Dies geschieht in Spandau, indem man ihn langsam zum Schmelzen erhitzt und durch Gaze in emaillirte, eiserne Töpfe filtrirt. In anderen Fabriken wird er durch Destillation gereinigt, so in der englischen Pulverfabrik von Waltham Abbey.

Die Kohle muss porös und leicht entzündbar sein und schnell, ohne Asche zu hinterlassen, verbrennen. Am besten entspricht diesen Anforderungen die Kohle einiger Laubhölzer. In Deutschland werden Faulbaum und Elsenholz, welche vor dem Gebrauch noch mindestens 1/4 Jahr unter Dach lagern müssen, verwandt; in Oesterreich Haselstrauch und Erle; in Frankreich Faulbaum, Hasel, Pappel, Linde, Spindelbaum; in Italien nur Hanfstengel; in Spanien Hanf, Flachs, Weinrebe, Weide, Oleander, Taxus; in England Weide, Kornelkirsche,

Faulbaum, Erle. Ferner wurden noch geschlämmte Braunkohle, verkohlte Maiskörner, Kork, Stärke, Dextrin, Zucker, Baumwolle als Kohlematerial vorgeschlagen. Die Verkohlung geschieht in eingemauerten oder in die Ummauerung auf Rollen einzuführenden Cylindern aus Eisenblech unter Luftabschluss und Ableitung der gasförmigen Produkte zur Feuerung (vergl. Guttmann, Ind. d. Explosivstoffe. 1895. 53 bis 83). Je nach der Temperatur der Verkohlung erhält die Kohle eine vom Röthlichen durch Rothbraun bis zum Schwarz gehende Farbe. Bei 270° C. erhält man Rothkohle, welche am leichtesten entzündbar ist, von 340° an wird die Farbe schwarz (Schwarzkohle), bis 432° ist die schwarze Kohle noch zur Pulverfabrikation benutzbar. Bei Temperaturen zwischen 1000 und 1500° wird die Kohle sehr schwarz, hart, und widersteht dem Reiben. Die bei der Temperatur des schmelzenden Platins bereitete Kohle ist tiefschwarz, lässt sich nur schwierig zerbrechen und hat metallischen Klang. Die Schwarzkohle besteht zu 80 bis 90 % aus Kohlenstoff, 2 bis 3 % Wasserstoff und 15 bis 17.5 % Sauerstoff. Rothkohle enthält nur 70 bis 75 % Kohlenstoff, 4.5 bis 5 % Wasserstoff, 20 bis 25 % Sauerstoff und Asche. Aus 100 Thln. Faulbaumholz gewinnt man durchschnittlich 25 Thle. Schwarzkohle.

Die drei Bestandtheile des Schiesspulvers müssen sehr fein gepulvert und innig mit einander vermengt werden. Die erhaltene Mischung wird durch starkes Pressen verdichtet, gekörnt und die Körner polirt.

Früher nahm man das Zerkleinern, Mischen und Dichten in Stampfmühlen oder Hammerwerken in einer Operation vor. Da hierbei häufig Explosionen durch Entzündung der Kohle vorkamen, wird es jetzt meist in mehreren ausgeführt. Das Zerkleinern geschieht gewöhnlich in Trommeln oder Kugelmühlen. Die Salpeterkleintrommel besteht in der Regel aus Eisenblech, die für Schwefel und Kohle aus Eichenholz. Die Trommeln sind Hohlcylinder, welche um ihre horizontale Achse drehbar sind, innen sind sie mit Holzleisten besetzt. Die zu zerkleinernde Masse wird mit Bronzekugeln zugleich eingetragen und die Trommel in Rotation versetzt. In neuester Zeit bedient man sich zum Zerkleinern des Salpeters, ebenso des Schwefels Gruson's Excelsiormühle (Fig. 85). Dieselbe besteht aus zwei vertikalen Scheiben, deren eine in einem Gehäuse fest gelagert ist, während die andere an einer Welle befestigt und durch eine Riemenscheibe in Umdrehung versetzt wird. Diese Scheiben sind mit Zähnen versehen. Ein am Gehäuse angebrachter Fülltrichter bringt das Material zwischen die beiden Scheiben; am Boden des Gehäuses läuft es in Säcke u. dergl.

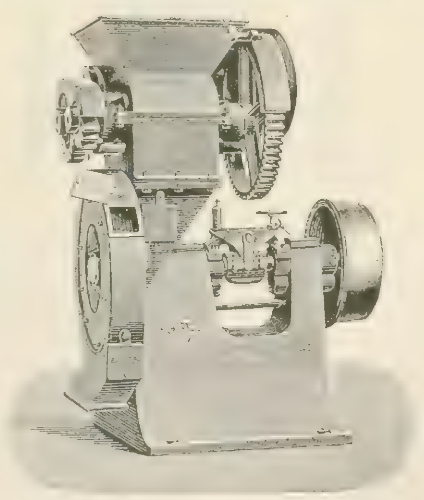


Fig. 85. Excelsiormühle.

Salpeter wird für sich oder mit Kohle zugleich, ebenso Schwefel

mit Kohle zusammen zerkleinert. Zuweilen wird auch die Kohle für sich zerkleinert. Eine in Deutschland übliche Kohlenbrechtrommel ist in Fig. 86 abgebildet. Sie hat hölzerne Leisten am Trommelumfang, von welchen die eingetragenen Kugeln abprallen.

Häufig wird das Zerkleinern der Bestandtheile einzeln oder für sich in Kollermühlen ausgeführt.

Die Beschickung der Salpetertrommeln ist in Spandau 100 kg Salpeter mit 100 kg Bronzekugeln von 13 mm Durchmesser. Die Zeit des Kleinens ist für Gewehrpulver 3 Stunden bei 20 Umdrehungen in der Minute, für Geschützpulver nur 15 Minuten. Beim Kleinen des Schwefels werden 50 kg mit 100 kg Bronzekugeln (13 mm) 3 Stunden lang bei 8 bis 10 Umdrehungen pro Minute behandelt. Für Geschützpulver kommen 50 kg Schwefel und 50 kg Salpeter mit 100 kg Bronzekugeln 3 Stunden lang bei 8 bis 10 Umdrehungen pro Minute in die Trommel. Beim Kleinen der Kohle werden in Spandau 80 kg Kohle und 115 kg Bronzekugeln (13 mm) in die Brechtrommel gegeben und 10 Umdrehungen in der Minute gemacht. Nach 900 Umdrehungen wird der Trommelinhalt durch ein Messingsieb in Kästen geschüttet.

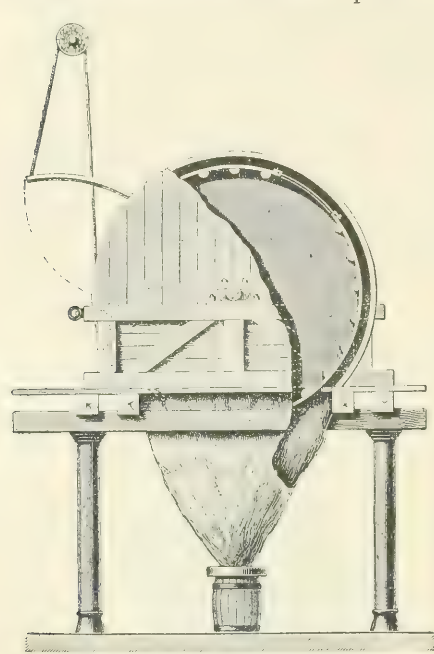


Fig. 86. Kohlenbrechtrommel.

Das Mischen und Dichten in einer Operation, wie früher gebräuchlich, wird jetzt nicht mehr ausgeführt.

Das Mischen geschieht meist in grossen Ledertrommeln unter Zusatz von Pockholzkugeln. Nach neueren Vorschlägen empfiehlt es sich, die Bestandtheile unter Zuleitung von Wasserdampf in der Trommel zu mischen. Die breiartige Masse wird dann in Pfannen getrocknet. In Spandau sind die Trommeln aus Sohlenleder innerhalb eines Holzgerippes mit 24 Leisten hergestellt. Sie haben etwa 1 m Durchmesser und eine Länge von 1,5 m. Die Beschickung beträgt 100 kg Satz mit 100 kg Pockholzkugeln von 30 bis 50 mm Durchmesser. Die Mengungsdauer beträgt 2 Stunden bei 8 bis 10 Umdrehungen pro Minute. Für Geschützpulver werden auf 100 kg Satz 150 kg Bronzekugeln von 6,5 mm Durchmesser beschickt und ebenso lange gemengt. In den verschiedenen Ländern ist die Arbeit und Beschickung eine verschiedene. So für die Schweiz:

	Salpeter	Schwefel und Kohle	Umdrehungen
Jagdpulver	85 kg	15 kg	4000
Gewehrpulver	80 „	20 „	3000
Geschütz- und Sprengpulver	80 „	20 „	1000

Bei Verwendung von Kollermühlen schliesst sich das Mengen sofort an das Pulvern an, wobei der Pulversatz mit 3 bis 4 % Wasser anzufeuchten ist.

In neuerer Zeit hat sich das Mengen auf Kollermühlen mehr und mehr Eingang verschafft. Eine Kollermühle nach Gruson ist in Fig. 87

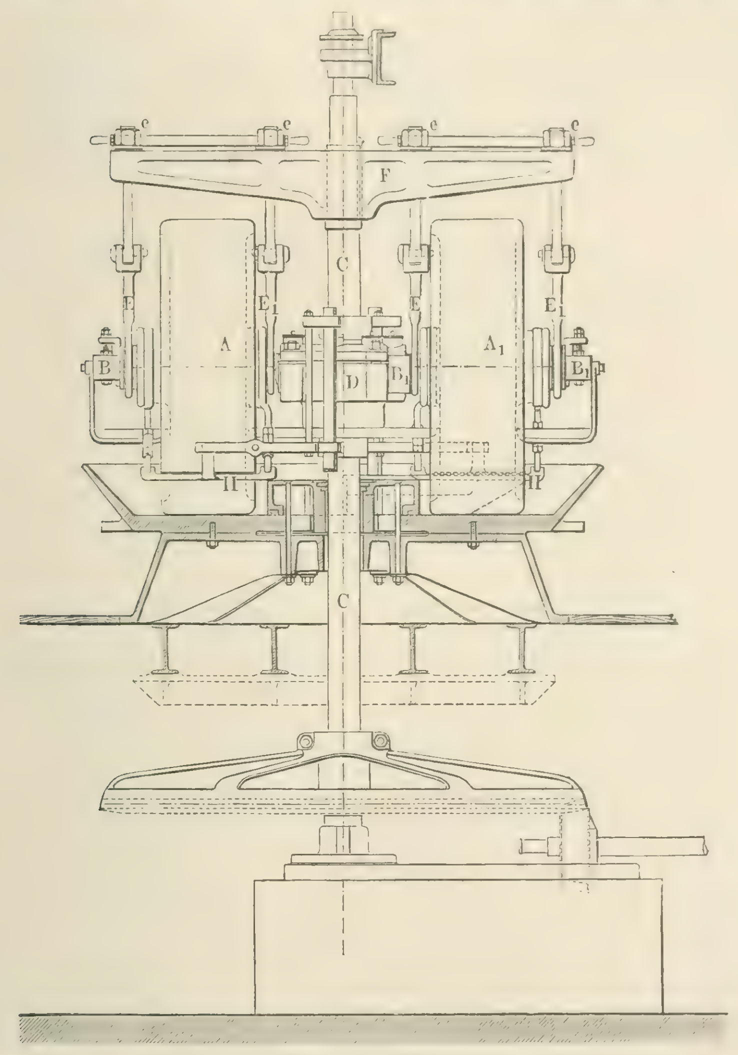


Fig. 87. Kollermühle.

bis 89 abgebildet. Die beiden Läufer $A A_1$ sind an zwei gekröpften Achsen $B B_1$ unabhängig von einander in einem auf der Königswelle C sitzenden Kreuzkopfe D gelagert. Sie sind durch je zwei Hängestangen $E E_1$ an dem Querhaupte F befestigt. Hierdurch sind sie vollständig suspendirt, und etwaige Stösse bei einem Läufer können sich nicht auf den anderen übertragen, wodurch die Gefahr einer Explosion vermindert wird. Die

Regulirung des Minimalabstandes von der Bahn geschieht mittelst der Muttern *e*. Mit der Königswelle drehen sich an aufgekeilten, schmiedeeisernen Rahmen zwei Pflüge $G\,G_1$, welche die Masse den Läufern zuführen. An jedem Läufer ist ein Kratzer H angebracht, welcher verhindert, dass Pulver durch den Läufer aus dem Teller hinausgeworfen

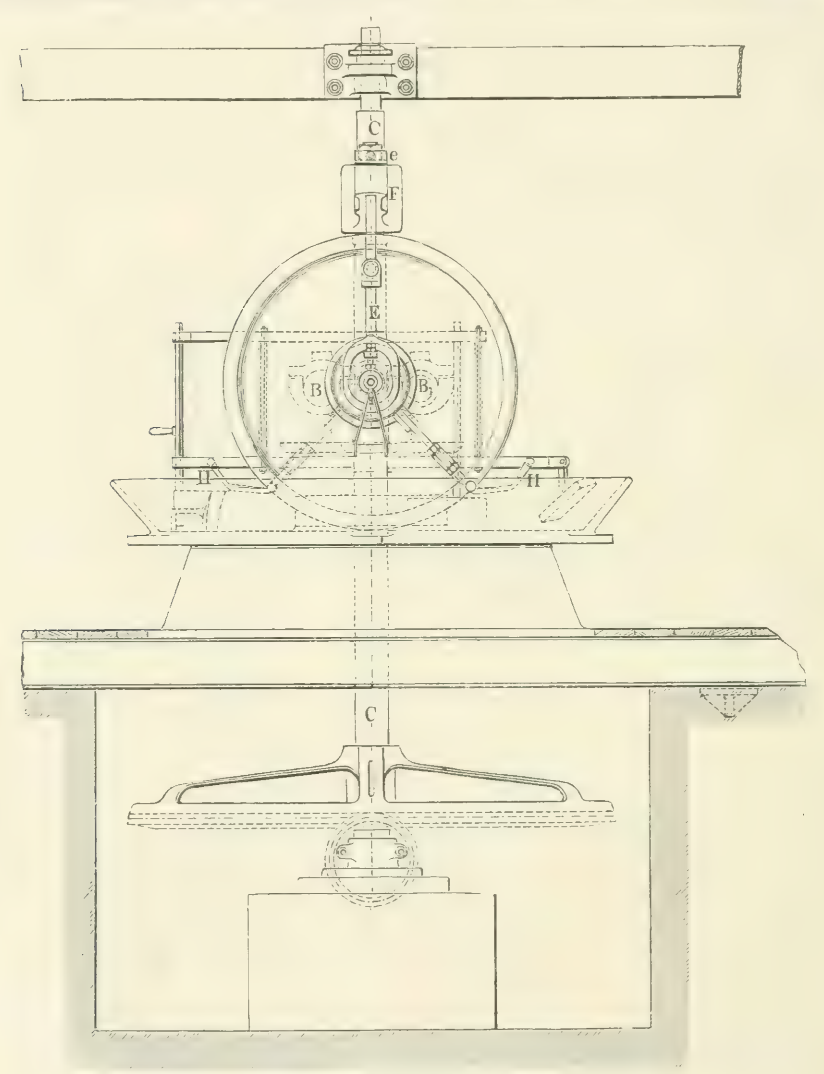


Fig. 88. Kollermühle.

wird. Die Läufer sind aus Hartguss, geschliffen und polirt. Sie haben ein Bett von 2,15 m Durchmesser, eigenen Durchmesser von 1,5 m und Breite von 0,47 m bei einem Gewichte von 5500 kg. Sie machen pro Minute 9 Umdrehungen und werden mit 50 bis 75 kg Satz beschickt.

Die rohe Ladung wird gleichmässig auf dem Bette ausgebreitet

und mit destillirtem Wasser befeuchtet. Von Zeit zu Zeit wird neuerdings befeuchtet, damit kein Staub herumfliege. In Spandau werden je 30 kg Satz 1 bis 1½ Stunden bearbeitet. In der Schweiz sind folgende Verhältnisse:

	Beschickung	Umdrehungen (8 bis 10 pro Minute)
Jagdpulver	20 kg	1000
Gewehrpulver	40 „	1000
Geschützpulver	50 „	300

Kollermühlen sind häufigen Explosionen ausgesetzt. In vielen Fällen bäckt der Satz zu einem Kuchen zusammen, über welchen der

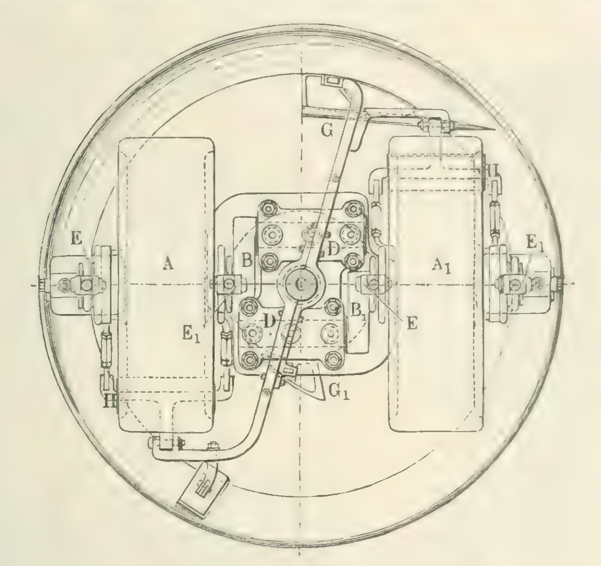


Fig. 89. Kollermühle, Grundriss.

Läufer hinwegspringt, wobei das Pulver einer starken mechanischen Erschütterung ausgesetzt ist, die zur Entzündung führen kann.

In vielen Fällen wird die Ursache darin zu suchen sein, dass durch die Reibung der Schwefel elektrisch wird, worauf Entzündung folgen kann. Deshalb ist es geboten, den Kollergang mit einer Erdleitung zu versehen (Güttler). In englischen Fabriken hat man Vorrichtungen, um im Falle einer Entzündung den Kollergang sofort mit viel Wasser zu überschütten, gleichzeitig ergiesst sich in allen benachbarten Mühlen Wasser über den Satz.

Das Dichten des Satzes geschieht vermittelst eines Walzwerkes. Vorher muss er aber in Vorbrechapparaten zerkleinert werden. Dieselben bestehen in der Hauptsache aus geriffelten Walzen. Das eigentliche Walzwerk besteht aus zwei oder drei Walzen, deren obere aus Bronze, die untere aus Holz gefertigt ist. An der Decke des Zimmers befinden sich zwei lange Hebel, die an ihren Enden durch einen Flaschenzug niedergedrückt werden. Letzterer wird durch einen kleinen, mit Gewichten beschwerten Hebel angespannt, und somit ein Druck

von 30000 kg auf die Achse der oberen Walze ausgeübt. Zwischen den Walzen läuft ein leinenes oder ledernes Tuch ohne Ende, auf welches an der einen Seite der mit 5 bis 10% Wasser befeuchtete Satz gelegt wird. Der auf der anderen Seite heraustretende gedichtete Pulverkuchen hat das Aussehen und die Härte des Thonschiefers. Er bricht durch seine eigene Schwere ab und fällt in einen untergestellten Kasten. In neuerer Zeit wird das Dichten häufiger vermittelst hydraulischer Pressen ausgeführt. Bei denselben (Fig. 90) sind die Holme aus Gusseisen, die Säulen aus Stahl, die Cylinder aus Hartguss oder Stahlguss hergestellt. Auf einem Geleise steht ein Wagen, auf welchem Pulver-

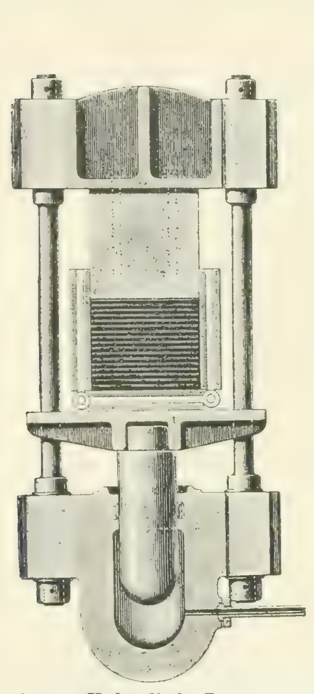


Fig. 90. Hydraulische Presse zum Dichten des Pulvers.

Fig. 91.

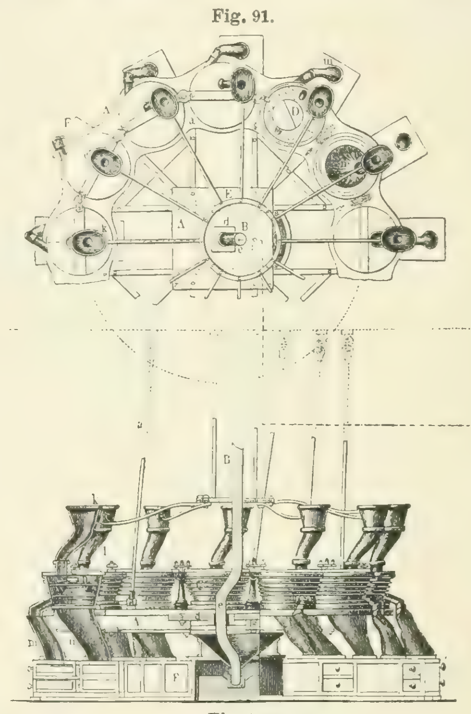


Fig. 92. Lefèvre'sche Körnmaschine.

satz und Platten aufgeschichtet werden. Letztere bestehen aus Hartkautschuk (Ebonit), sind 50 bis 70 cm lang und 1 cm dick.

Das Pressen wird mehrere Male wiederholt, um bei nicht übermässig gesteigertem Druck grosse Dichtigkeit zu erzeugen. Im Ganzen wird 1½ bis 2 Stunden gepresst, wobei ein Druck von 25 bis 30 kg pro Qudratcentimeter ausgeübt wird. Bei einem Drucke von 25 kg auf einer 3% Feuchtigkeit enthaltenden, auf Kollergängen zerkleinerten Masse erhält der Kuchen eine mittlere Dichte von 1,7 bis 1,8. Der dichte Pulverkuchen muss nun vor dem Trocknen gekörnt werden.

Früher nahm man das Körnen stets in der Lefèvre'schen Körnmaschine (Fig. 91 bis 94) vor. Dieselbe besteht aus einem mit Stangen oder Tauen an der Zimmerdecke aufgehängten Holzrahmen *A*, der an seiner Peripherie 8 bis 12 Siebe *C* trägt, deren jedes mehrere

Böden verschiedener Maschenweite besitzt. Das obere Sieb C, aus starkem Messingblech mit grossen Löchern, hat zwei Oeffnungen mit einer nahe zum unteren Siebboden reichenden Schaufel, auf welcher durch Centrifugalkraft die Körner, welche zu gross sind, nach oben gelangen, wo sie durch eine mit ihnen rotirende Holzscheibe c, mit Bleieinguss, weiter zerrieben werden. Auf das obere Sieb führt ein Aufschütttrichter k, mit Schlauch, durch welchen der in Stücke geschlagene Pulverkuchen eingetragen wird. Von jedem Siebboden führt ein Schlauch n in Kästen F, aus denen das gekörnte Pulver ununterbrochen entfernt werden muss. Die Welle B mit Excenter versetzt den Rahmen mit 74 Umdrehungen per Minute in rüttelnde Bewegung.

Jetzt geschieht das Körnen häufig in der Walzenkörnmaschine von Congrève. Dieselbe besteht aus mehreren sich gegen einander drehenden bronzenen Walzenpaaren mit längs und quer gereifeltem

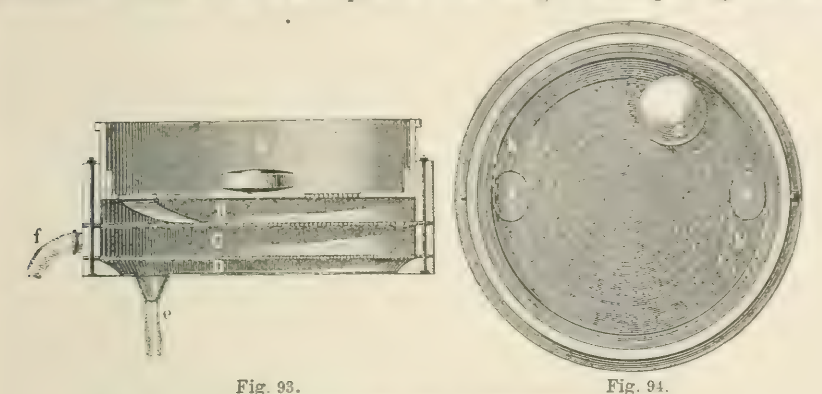


Fig. 93. Fig. 94.

Siebe der Lefèvre'schen Körnmaschine.

Mantel, zwischen denen die Pulverkörner immer kleiner gebrochen werden; sie fallen schliesslich auf über einander liegende Siebe mit Rüttelbewegung durch welche die Körner sortirt werden. Auf dem obersten Sieb bleibt das grobkörnige Kanonenpulver liegen, auf den unteren die feineren Gewehrpulver; der feinste Staub (Mehlpulver) wird unten aufgefangen. Die Walzenkörnmaschine arbeitet viel einfacher als die Lefèvre'sche, entwickelt fast gar keinen Staub und leistet 4 bis 5 Mal mehr bei ungefähr der gleichen Betriebskraft.

Das Körnen des Pulvers hat den Zweck, bei der Entzündung die Verbrennung schnell fortzupflanzen, was in dem dichten Pulverkuchen nicht möglich wäre. Je feinkörniger das Pulver ist, desto rascher entzündet es sich, desto stärkere Wirkung besitzt es. Jagdpulver hat das feinste, Gewehrpulver ein mittleres, Geschützpulver das gröbste Korn. Jagdpulver für Geschütze angewendet würde in Folge der raschen Explosion leicht das Geschützrohr sprengen, da dessen Material viel spröder als das des Jagdgewehres ist. Weitere Vortheile des gekörnten Pulvers sind, dass eine Entmischung der Bestandtheile verhindert wird, dass es weniger hygroskopisch und bequemer zu handhaben ist als ungekörntes oder staubförmiges Pulver.

Das gekörnte Schiesspulver muss vor dem Poliren von der Feuchtigkeit befreit werden, da es sonst die Apparate verschmieren würde. Dies

geschieht meist durch Trocknen an der Luft. Es wird in langgestreckten hölzernen Gebäuden oder im Freien auf hölzernen, mit wollenen Decken belegten Hürden ausgebreitet und von Zeit zu Zeit mit hölzernen Krücken umgewendet, bis es nur noch 3 % Feuchtigkeit enthält.

Das Poliren oder Abrunden geschieht in grossen eichenen Trommeln, die sich von den Mengetrommeln noch durch das Fehlen der inneren Leisten unterscheiden. Man lässt die Trommeln, mit 200 kg Pulver beschickt, etwa 4 Stunden laufen und in dieser Zeit ca. 3600 Umdrehungen machen. Je feiner die Pulversorte ist, desto schneller lässt man die Trommel rotiren. Hiebei entsteht in der Masse eine beträchtliche Erwärmung, welche bis zu 60° C. steigt; deshalb wird gegen Ende der Operation die Umdrehungsgeschwindigkeit gemässigt. Zuweilen wird das Poliren in Rollfässern oder rotirenden Säcken vorgenommen. Häufig setzt man beim Poliren etwas Graphit zu, um das Pulver beständiger gegen Feuchtigkeit und leichter rollend zu machen, auch wird der Glanz hiedurch erhöht.

Das polirte Pulver wird nun vollständig getrocknet. Dies erfolgt ähnlich wie das vorläufige Lufttrocknen entweder im Freien oder bei grösseren Fabriken in Trockenhäusern vermittelst erwärmter Luft, kalter aber getrockneter Luft oder im Vakuum. Die Dauer des Trocknens bei warmer Luft hängt von der Höhe der Pulverschicht, der Wärme des Luftstromes oder Vertheilung des Pulvers ab. Im Allgemeinen darf die zu trocknende Pulverschicht 60 bis 70 mm hoch sein. Feinere Sorten müssen in dünneren Schichten gelagert werden. Von hohem Werthe ist die stete Erneuerung der gleichmässig erwärmten Luft in den Trockenstuben.

Nach dem Trocknen erfolgt das Ausstäuben. Es geschieht im Staubhause durch eine Welle mit Staubflügeln, an welche die halb mit Pulver gefüllten Säcke befestigt sind. Die Welle macht 15 Umdrehungen in der Minute, wodurch der feine Staub durch die Poren der Säcke geschleudert wird. Neuerdings verwendet man Cylindersiebe mit feinem Messinggewebe oder Mühlengaze. Der Staub besteht zu 75 % aus Kohle und wird zur Wiedergewinnung des Salpeters ausgelaugt.

Die letzte Operation ist das nochmalige Sortiren des Pulvers. Die Sortirmaschine besteht aus einem hölzernen Rahmen, in welchem sich verschiedene Siebsysteme mit je zwei Sieben verschiedener Maschengrösse befinden. Das Obersieb ist mit einem Deckel bedeckt, in welchem ein Trichter zum Einschütten des Pulvers angebracht ist. Die Maschine wird von Hand bewegt und funktionirt in gleicher Weise wie die Siebe der Walzenkörnmaschine. Trotz des Sortirens befinden sich bei jeder Pulversorte noch Körner verschiedener Grösse. Man nimmt daher ein nochmaliges Vermengen der gleichartigen Sorten vor, wodurch schliesslich ein Pulver von gleicher Beschaffenheit und gleichem kubischem Gewichte erhalten wird.

Als Geschützpulver eignet sich am besten grobkörniges Pulver, welches langsamer abbrennt als feinkörniges, daher eine grössere Ladung anzuwenden gestattet, auf das Geschoss mehr drückend und stossend wirkt und demselben somit eine stetig steigende Geschwindigkeit ertheilt, während feinkörniges durch den beim Abbrennen momentan erzeugten hohen Gasdruck die Waffe sehr gefährdet. Rodmann führte das erste grobkörnige Geschützpulver, das Mammuthpulver, ein,

dessen unregelmässige Körner 15,6 bis 26 mm Durchmesser hatten. Die ungleichmässige Lagerung derselben in den Ladungen führte zum prismatischen Pulver, welches als „prismatisches Pulver C 68" für die deutschen 15 bis 26 cm Ringkanonen eingeführt wurde. Es wird durch Pressen von gewöhnlichem feuchten Feinpulver vermittelst hydraulischer Presse hergestellt. Die einzelnen Körner sind von sieben Kanälen durchzogen, um gleichmässig zu verbrennen. Ihr Durchmesser ist 40 mm, die Höhe 24.8 mm, das Gewicht 40.5 g bei 1.66 spez. Gew. Für noch grössere Kanonen wurde das prismatische Pulver C 75 derselben Korngrösse, aber vom spez. Gew. 1.75 eingeführt. Das von Rottweil-Hamburg hergestellte braune prismatische Pulver C 82 für schwere Geschütze, aus Roggenstrohkohle bereitet, zeichnet sich durch sehr langsames Abbrennen, grosse Haltbarkeit und geringe Rauchentwickelung aus. Seine Zusammensetzung ist 78 KNO_3, 19 braune Kohle, 3 S; spez. Gew. 1.86. Aehnliche rauchschwache Pulversorten für kleinere Geschütze sind das prismatische Pulver C 86 von Krupp, das von Rottweil-Hamburg 1887 eingeführte bräunliche Gewehrpulver, welches bald durch das später zu beschreibende rauchlose Pulver ersetzt wurde, und andere. — In England benutzte man seit 1860 für die Armstronggeschütze ein gepresstes Pulver von beträchtlicher Korngrösse (76.4 KNO_3, 8,8 S, 14,8 C). Das englische Cylinderpulver, das Kieselpulver (pebble powder) und das amerikanische Dupontpulver gehören ebenfalls hieher. (Näheres über die Fabrikation des prismatischen Pulvers siehe in Guttmann, Ind. d. Explosivstoffe. 1895. 213 bis 234.)

Das Verpacken des Pulvers geschieht in Pulvertonnen oder in Kästen aus Holz oder Kupfer und das Pulver erhält zur Sicherheit gewöhnlich noch einen Leinwandsack als erste Hülle. Jede Pulvertonne wird mit 52½ kg Pulver gefüllt. Tonnen mit Gewehrpulver erhalten eine gelbe, mit Geschützpulver eine rothe, mit Mehlpulver eine weisse Etiquette, auf welcher das kubische Gewicht, Jahr und Ort der Fabrikation, Nummer der Lieferung und Stempel der Prüfungskommission angebracht werden.

Das prismatische Pulver wird in Kästen von 60 cm Länge, 30 cm Breite, 15 cm Höhe verpackt. Jeder Kasten wird mit Filzplatten ausgekleidet und enthält 1314 Prismen im Gewicht von 50 kg.

Das Jagdpulver wird in Büchsen von Weissblech gefüllt, die 2000, 1000, 500, 200 und 100 g enthalten. Diese werden in Kästen von 25 kg Inhalt verpackt.

Das Bergwerkspulver wird in Säcke gefüllt und diese in Tonnen gesteckt.

Nach Fadéieff empfiehlt es sich, jedes Pulver mit gepulverter Holzkohle und Graphit zu vermischen und in cylindrische Tonnen verpackt so zum Versandt zu bringen. Vor dem Gebrauche wird es durch Siebe wieder von der Beimengung befreit. Derartig verpacktes Pulver soll ganz ungefährlich sein. Die praktische Anwendung des Verfahrens dürfte jedoch zweifelhaft sein.

Die Zusammensetzung der Pulversorten ist verschieden, je nachdem Militärpulver[1]), Jagdpulver oder Sprengpulver dargestellt werden soll. Militär-

[1]) Für Militärpulver werden in Preussen heute noch verwendet: Gewehrpulver 71, neues Gewehrpulver 71, prismatisches Pulver C/68, C/75 und C/82.

pulver muss eine hohe Triebkraft, Jagdpulver eine schnelle Entzündlichkeit besitzen. Sprengpulver soll eine möglichst grosse Menge Gase entwickeln. Das Jagdpulver enthält daher mehr Salpeter als Militärpulver und die leicht entzündliche Rothkohle, Sprengpulver enthält mehr Schwefel und Kohle als die anderen. — Als richtiges Mischungsverhältniss für Militärpulver gilt im Allgemeinen: 75% KNO_3, 10% S, 15% C. In den verschiedenen Ländern besteht das Militärpulver aus:

	Deutschl.[1]	Russl.	Schwed.	Engl.	Frankr.	Belg.	Oesterr.	V.-St.
Salpeter	74	75	75	75	75	75	75,5	76
Schwefel	10	10	10	10	12,5	12,5	10	10
Kohle	16	15	15	15	12,5	12,5	14,5	14

Die Zusammensetzung für Jagdpulver ist folgende:

	Deutschland	Frankreich	England	Oesterr.-Ungarn	Schweiz
Salpeter	78,5	78	75	75,95	78
Schwefel	10	12	10	9,43	9
Kohle	11,5	10	15	14,62	13

Sprengpulver zeigt grössere Abweichung:

	Deutschland	Oesterreich	Italien	Russland	Frankreich	England
Salpeter	70	60,19	70	66,6	72	75
Schwefel	14	18,45	18	16,7	13	10
Kohle	16	21,36	12	16,7	15	15

Als Sprengpulver wird auch gepresstes Pulver benutzt. Die grossen Körner dieser Art Sprengpulver haben die Form von Cylindern und sind mit einem Mittelkanal zur Aufnahme der Zündschnur versehen. Auch das braune prismatische Pulver ist für Sprengarbeiten geeignet. Ausserdem werden, besonders in Oesterreich-Ungarn, wo der Pulvermangel mit seinen hohen Preisen zu Ersatzmitteln verlockt, Pulvermischungen mit theilweise geänderten Bestandtheilen als Sprengpulver fabrizirt. Unter der grossen Menge derartiger Mischungen seien erwähnt:

Diorrexin von W. Pancera mit 42,78 KNO_3, 23,16 $NaNO_3$, 13,40 S, 7,49 C, 10,97 Buchensägespänen, 1,65 Pikrinsäure, 0,55 Wasser.

Haloxylin von Anders und Fehleisen: 75 KNO_3, 15 Sägespäne, 8⅓ C, 1⅔ rothes Blutlaugensalz.

Janit von A. Jahn: 70 KNO_3, 12 S, 18 C, 0,4 Pikrinsäure, 0,4 $KClO_3$, 0,3 Na_2CO_3.

Carboazotine von R. Cahue: 64 KNO_3, 12 S, 7 Russ, 17 Gerberlohe oder Sägemehl, 1—5 Eisenvitriol.

Himlypulver von Himly und Trützschler: 45 $KClO_3$ (statt KNO_3), 35 KNO_3, 20 Steinkohlenpech.

Poudre des mineurs von Michalowski: 50 $KClO_3$, 5 Braunstein, 45 Kleie.

Kometpulver: 75 $KClO_3$, 25 Harz.

Solche Chloratpulver, wie die drei zuletzt angeführten, können sich trotz der grossen Wirksamkeit des chlorsauren Kalis wegen ihrer hohen Gefährlichkeit nicht behaupten. Sie dürfen aus diesem Grunde auch nicht auf Eisenbahnen transportirt werden.

Eigenschaften des Schiesspulvers. Gutes Schiesspulver soll eine gleichmässige Schieferfarbe besitzen, dunkle Farbe deutet auf zu viel Kohle oder Feuchtigkeit hin. Die Körner einer Pulversorte müssen nahezu gleiche Grösse, ferner hinreichende Kornfestigkeit haben, so dass sie sich mit den Fingern nicht leicht zerreiben lassen, beim Zerdrücken müssen sie knirschen und einen unfühlbaren Staub geben. Pulver darf nicht abfärben, wenn man es über Papier rollen lässt, sonst enthält es Mehlpulver oder zu viel Feuchtigkeit. Ein Häufchen Pulver auf weissem Papier entzündet, muss schnell verbrennen ohne Rückstand zu hinterlassen und ohne das Papier zu entzünden. Gutes Pulver darf höchstens 1,5 bis 2% Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, schlechtes kann über 14% aus feuchter Luft aufnehmen. Hat es nicht über 5% absorbirt, so kann es durch Trocknen

[1]) Das 1882 eingeführte neue Gewehrpulver M/71 besteht aus 76 Salpeter, 15 Kohle und 9 Schwefel.

seine frühere Wirksamkeit wieder gewinnen, bei mehr als 5% verliert es seine Fähigkeit, rasch zu verbrennen, und beim Trocknen überziehen sich die einzelnen Körner mit einer Salpeterkruste, wodurch die gleichförmige Mischung und demnach die Wirksamkeit leidet. Pulversatz zieht mehr Feuchtigkeit an als gekörntes Pulver, feinkörniges mehr als grobkörniges. Je mehr Kohle im Pulver, desto hygroskopischer ist es.

Das Schiesspulver lässt sich durch glühende und brennende Körper, durch Temperaturerhöhung sowie durch Schlag und Stoss entzünden. Die Entzündungstemperatur fällt mit der Explosionstemperatur zusammen (direkt explodirbar). Am leichtesten entzündet es sich durch den Schlag von Eisen auf Eisen, von Eisen auf Messing oder von Messing auf Messing, weniger leicht von Eisen auf Kupfer oder von Kupfer auf Kupfer, auch durch den Schlag von Bronze auf Kupfer, Eisen auf Marmor, Quarz auf Quarz, Blei auf Blei, Blei auf Holz wird Entzündung hervorgerufen. Glühende Körper und Funken entzünden das Pulver leichter als eine Flamme. Hält man eine Leuchtgasflamme dicht über eine kleine Probe Schiesspulver, so erfolgt erst nach einigen Sekunden Entzündung. Schwamm entzündet es erst nach dem Verglimmen zu Kohle. Schiesswolle kann ruhig über Schiesspulver abbrennen, ohne es zu entzünden, denn sie verbrennt zu plötzlich und schnell, als dass sie das darunter liegende Pulver bis zu seiner Entzündungstemperatur erwärmen könnte. Gekörntes Pulver entzündet sich:

Sprengpulver bei	270°
Kriegspulver bei	276
Feines Jagdpulver bei	280
Extrafeines Jagdpulver bei	320

Mehlpulver dagegen entzündet sich stets gleichmässig bei 265 bis 270°. Hieraus geht hervor, dass die Entzündungstemperatur von der Form und Grösse der Körner abhängt.

Verbrennungsprodukte des Schiesspulvers. Nach Bunsen und Schischkoff (1857), welche zuerst die Verbrennungsprodukte des Schiesspulvers einer genauen chemischen Analyse unterwarfen, lieferte ein Jagdpulver der Zusammensetzung:

Salpeter		78,99
Schwefel		9,84
Kohle	C	7,69
	H	0,41
	O	3,07
	Asche	Spuren

folgende Ergebnisse:

Pulverrückstand:

Schwefelsaures Kali	56,62
Kohlensaures Kali	27,02
Unterschwefligsaures Kali	7,57
Schwefelkalium	1,06
Kalihydrat	1,26
Rhodankalium	0,86
Salpeter	5,19
Kohle	0,97
	100,55

Pulverdampf:

Schwefelsaures Kali	65,29
Kohlensaures Kali	23,48
Unterschwefligsaures Kali	4,90
Schwefelkalium	—
Kalihydrat	1,33
Rhodankalium	0,55
Salpeter	3,48
Kohle	1,86
Kohlensaures Ammon	0,11
	100,00

Die Pulvergase bestanden aus:

Kohlensäure	52,67
Stickstoff	41,12
Kohlenoxyd	3,88
Wasserstoff	1,21
Schwefelwasserstoff	0,60
Sauerstoff	0,52
	100,00

Demgemäss lässt sich nach Bunsen und Schischkoff die Umsetzung des Schiesspulvers beim Abbrennen durch folgendes Schema ausdrücken:

1 g Pulver, bestehend aus:

		g
Salpeter		0,789
Schwefel		0,098
Kohle	C	0,076
	H	0,004
	O	0,030

giebt verbrannt:

Rückstand 0,680		g
	K_2SO_4	0,422
	K_2CO_3	0,126
	$K_2S_2O_3$	0,032
	K_2S	0,021
	KCNS	0,003
	KNO_3	0,037
	C	0,007
	S	0,001
	$(NH_4)_2CO_3$	0,028

Gase 0,314		g	ccm[1]
	N	0,0990	= 79,40
	CO_2	0,2010	= 101,71
	CO	0,0090	= 7,49
	H	0,0002	= 2,34
	H_2S	0,0018	= 1,16
	O	0,0014	= 1,00
			193,10

Summe: 0,944

Bei verschiedenem Druck sind jedoch die Verbrennungsprodukte verschieden zusammengesetzt, wie von Fedorow, Nobel und Abel (Compt. rend. 1874. 204) u. A. nachgewiesen worden ist. Nobel und Abel bedienten sich dazu folgenden

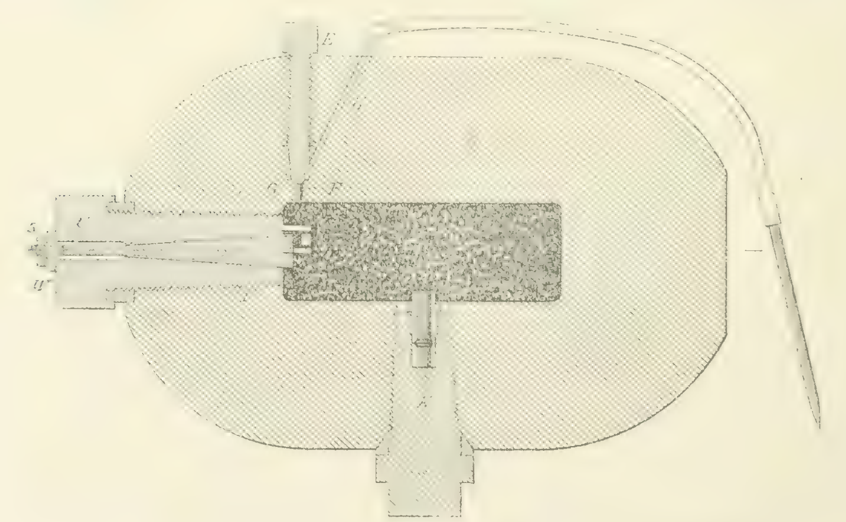


Fig. 95. Apparat von Nobel und Abel zur Untersuchung der Verbrennungsprodukte des Schiesspulvers.

Apparates (Fig. 95): Im Hohlraum B der dickwandigen, gussstählernen, in Oel gehärteten Bombe A wurden verschiedene Ladungen der verschiedensten Pulversorten

[1]) Die Gase sind kalt gemessen.

durch einen galvanisch glühenden Platindraht entzündet. Die entstehenden Gase werden durch die Bohrung *F*, welche durch ein Niederschraubenventil *G* verschlossen ist, vermittelst des Ableitungsrohres *H* entnommen und nach einem Gasometer oder Eudiometer geführt. *C* ist ein eingeschraubter konischer Pfropf zum Laden und Entleeren, der durch den Einsatz *L* zu verschliessen ist. Die dritte Bohrung nimmt den Crusher *K* auf und dient zur direkten Bestimmung der höchsten Gasspannung, Brisanz u. s. w.

Die Bestimmung der Pulvermenge, der erzeugten Gasmenge, des Rückstandes erfolgt durch Wägung. Es wird a) das Gewicht der leeren, b) der mit Pulver gefüllten Bombe bestimmt. Nach der Zündung lässt man das Gas ausströmen, das Gewicht vergrössert sich zu der Grösse c. Hieraus ergiebt sich

b—a = Gewicht des Pulvers
c—a = Gewicht des Pulverrückstandes
b—c = Gewicht der Pulvergase.

Das Volumen der letzteren kann, wie erwähnt, auch im Gasometer gemessen werden. Der Rückstand wurde genau analysirt. Die Resultate waren theils nach dem angewandten Pulver, theils nach der Füllung des Laderaumes, wonach sich der Druck regelt, verschieden, ohne dass eine bestimmte Regelmässigkeit zu erkennen war. Nobel und Abel fanden die Verbrennungsgrade einer Pulversorte bei verschiedenem Druck folgendermassen zusammengesetzt:

Explosionsspannung in Tonnen pro □Zoll	1,6	35,6
Feste Produkte	57,22	57,14
Gasförmige Produkte	42,78	42,86

Feste Produkte (Gewichtsprozente):

K_2CO_3	52,56	65,71
K_2SO_4	20.17	8.52
$K_2S_2O_3$	20,37	8,59
K_2S	4,02	7,23
KCNS	Spur	0,36
KNO_3	0,56	0,19
NH_4HCO_3	0,06	0,18
S	1,25	0,22
C	0,71	—

Gasförmige Produkte (Volumenprozente):

CO_2	48,99	41,79
CO	8,98	8,32
N	35,60	34,64
H_2S	4,06	2,61
CH_4	0,29	0,41
H	2,07	2,04
O	—	0.18
	100,00	100,00

Gegen die Resultate von Bunsen und Schischkoff fällt der hohe Gehalt an $K_2S_2O_3$ und der geringe an K_2SO_4, ferner der Ueberschuss an K_2CO_3 und S auf.

Nach Debus (Jahresb. d. chem. Techn. **1882**. 418) verbrennt ein Pulver 16 KNO_3, 21,8 C, 6,63 S im Apparat von Nobel und Abel nach der Gleichung:

$$16\,KNO_3 + 21\,C + 5\,S = 5\,K_2CO_3 + K_2SO_4 + 2\,K_2S_2 + 13\,CO_2 + 3\,CO + 8\,N_2.$$

Der Rest des Schwefels (1,63) verbindet sich theilweise mit dem Wasserstoff der Kohle, theilweise mit dem Eisen des Apparates. Eine Erhöhung des Druckes während der Verbrennung scheint die Menge des CO und K_2SO_4 zu verringern und so sind die übrigen Produkte zu erhöhen. Doch sind diese Schwankungen unbedeutend. (Weiteres über die Theorie der Pulververbrennung nach Debus siehe Jahresb. d. chem. Techn. **1891**. 425.)

Untersuchung und Prüfung des Schiesspulvers (vergl. Post, chem.-techn. Analyse II).

a) Analytische. Die Bestimmung der Feuchtigkeit geschieht durch vorsichtiges Trocknen bei 50 bis 60° oder über Schwefelsäure im Vacuum. Drei in

Zwischenräumen von je 12 Stunden vorgenommene Wägungen dürfen nicht mehr differiren. Die Bestimmung des Salpeters erfolgt nach Uchatius am besten maassanalytisch: 20 g Pulver, 50 g feines Bleischrot und 200 g Wasser werden 8 bis 10 Minuten in einer Flasche geschüttelt, die Salpeterlösung filtrirt, 172 g = $^4/_5$ des Filtrats werden abgewogen und auf 17,5° C. abgekühlt. Bei normalem Salpetergehalt muss das Filtrat dasselbe spez. Gew. wie eine Lösung von 7,5 g KNO_3 in 100 Wasser haben, was durch ein Aräometer ermittelt wird.

Der Schwefel wird nach bekannten Methoden in Schwefelsäure übergeführt und bestimmt. Die Kohle lässt sich am besten aus der Differenz berechnen.

b) Physikalische. Prüfung auf Zertheilung und Mischung: Nach Chabrier überzieht man glattes weisses Kartonpapier mit Jodstärkekleister und spannt es auf einer Glasplatte auf. Aus dem zu prüfenden Pulver bildet man einen ringförmigen Streifen von 7,5 cm innerem Durchmesser und 1,2 cm Breite, wobei darauf zu achten, dass die Körner dicht neben einander, aber nicht auf einander liegen. Beim Verbrennen hinterlässt das Pulver eine Spur, die aus einer Anzahl dicht an einander gedrängter Punkte besteht, welche um so kleiner und flacher erscheinen, je feiner gepulvert und inniger gemengt die Bestandtheile waren. Um jedes Pünktchen bildet sich beim Liegen an der Luft ein farbloser Kreis, welcher bei Schwefelüberschuss von einem gelben Hofe umgeben ist; bei Ueberschuss an Salpeter finden sich geschwärzte Kügelchen von unzersetztem Salpeter, bei unvollkommener Mischung grössere Kügelchen von Kaliumkarbonat.

Das absolute spezifische Gewicht wird im Pyknometer bestimmt. Als Abwägungsflüssigkeit nimmt man absoluten Alkohol, welcher Pulver nicht löst.

Die relative Dichte (spez. Gew. der Körner sammt Poren), welche einen Schluss auf das Maass der Verdichtung gestattet, wird nach der Spandauer Methode für gekörntes Pulver so bestimmt, dass ein 100 ccm-Cylinder zu 50 ccm mit absolutem Alkohol gefüllt, 20 g Pulver auf einmal in den Alkohol geschüttet und rasch abgelesen wird, um wie viel Kubikcentimeter der Alkoholspiegel gestiegen ist. Dies giebt das Volumen des Pulvers. (Ueber neuere genauere Methoden vergl. Post II, S. 654.)

Die kubische Dichte, dem Pulver sammt Poren und Zwischenräumen entsprechend, wird durch Wägen eines gemessenen Pulvervolumens nach der Formel $d = \frac{g}{v}$ bestimmt. 100 ccm Pulver wiegen 100 g, die kubische Dichte = 1,0.

Prüfung der Leistungsfähigkeit des Schiesspulvers. Die Leistungsfähigkeit des Schiesspulvers und der übrigen Explosivstoffe kann theoretisch aus der produzirten Wärmemenge mit Berücksichtigung des erzeugten Gasvolumens ermittelt werden, indem sich hieraus und aus der theoretisch berechneten Temperatur die Gasspannung ableiten lässt, oder praktisch mittelst der sogen. Pulverproben und durch chronoskopische Messungen. Gleichzeitig wird die Gasspannung oder Brisanz direkt ermittelt.

1. Calorimetrische Versuche. Nach dem Gesetz der Aequivalenz der Kräfte ist 1 kg Cal. = 424 kgm. 1 kg Pulver liefert nach Bunsen 619,5 Cal., leistet also eine Arbeit von 262 668 kgm. Nach Berthelot's Vorschlag multiplizirt man das von der Gewichtseinheit bei der Explosion gebildete Gasvolumen (bei 0° und 760 mm) mit den erzeugten Calorien:

1 kg Schiesspulver giebt 225 l Gas und 622,5 Cal.
1 kg Nitroglycerin giebt 710 l Gas und 1282 „
1 kg Schiesswolle giebt 810 l Gas und 700 „

Diese drei Explosivstoffe verhalten sich demnach in ihrer Wirkung wie

140 100 : 910 200 : 577 000 = 1 : 6,5 : 4,1

Nach Versuchen von Nobel und Abel vermittelst des oben beschriebenen Apparates beträgt die Explosionstemperatur des Schiesspulvers ca. 2200°, der Gasdruck bei voller Ladung der Bombe 6400 Atm. pro 1 kg Pulver.

2. Pulverproben. Von den vielen in Anwendung befindlichen Apparaten (Eprouvetten) sei hier nur der Apparat von Uchatius beschrieben: Auf einem festen Tische *A* ist der Apparat festgeschraubt. *C* ist ein gezogener Pistolenlauf (Fig. 98), der am unteren Ende durch den excentrischen Hebel *D* festgeklemmt und oben durch den Arm *E* in genau vertikaler Stellung gehalten wird. An der Säule *B* ist das cylindrische Blechgefäss *F* über der Pistole angebracht, ferner der Arm *G*, an dessen Ende der Receptorarm *H* drehbar angebracht ist, welcher

am freien Ende den Receptor für die Kugel trägt. Letzterer besteht aus einem durchbohrten Untertheil *A* (Fig. 97) von Gussstahl und dem aufgeschraubten Obertheil *B*. Die Kugel muss sich durch die Bohrung drängen und giebt ihre ganze Arbeitsgrösse an den Receptor ab. An der Säule *B* ist endlich noch der Quadrant *J* angebracht, welcher am konvexen Bogen mit Sperrzähnen versehen ist. Der Sperrkegel *K* soll das Zurückfallen des Receptorarmes verhindern.

Die Probe wird folgendermassen vorgenommen: Der Pistolenlauf wird mit einer Bleikugel von 2·5 g und der genau abgewogenen Pulvermenge (1 g) geladen, festgestellt und durch ein Zündhütchen gezündet. Die Kugel trifft den Receptor und hebt ihn auf eine bestimmte Höhe, auf welcher er wegen der Sperrzähne verbleibt. Hieraus lässt sich unter Berücksichtigung des Gewichts von Receptor und

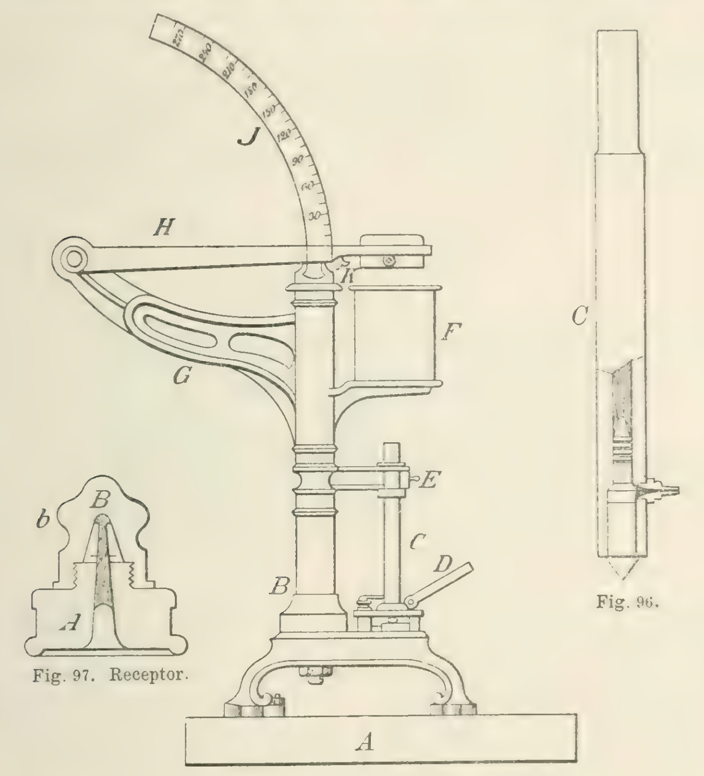


Fig. 97. Receptor.

Fig. 96.

Fig. 98. Apparat zur Pulverprobe nach Uchatius.

Arm die Kugelgeschwindigkeit und somit die Wirkungsgrösse des Pulvers berechnen. Die Gradeintheilung der Quadranten ist gewöhnlich eine empirische, so dass man an der Hand einer Tabelle direkt die Kugelgeschwindigkeit ablesen kann.

Durch die in neuerer Zeit ermöglichte Messung kleinster Zeittheilchen ist die direkte Bestimmung der Körpergeschwindigkeit die beliebteste Methode, den Wirkungswerth eines Pulvers zu ermitteln, geworden. Die hierzu dienenden Apparate sind die Chronographen und Chronoskope. Der Chronograph von W a t k i n besteht aus zwei harfenähnlichen Scheiben, die in gewisser Entfernung von einander stehen. Die Kugel muss durch beide Scheiben hindurch und zerreisst bei beiden Drähte. In Folge dessen wird in beiden Fällen ein elektrischer Strom unterbrochen. Der Augenblick der Stromunterbrechung kann jedes Mal an zwei mit geschwärztem Seidenpapier überzogenen Kupfercylindern, zwischen denen unmittelbar vor dem Abfeuern ein Gewicht herabgleiten gelassen wird, abgelesen werden. Bei der ersten Unterbrechung des Stromes springt ein Funken von dem einen Kupfercylinder auf

den anderen, durch einen den kürzesten Weg bietenden Messingdraht des Gewichtes. Der hiedurch auf dem geschwärzten Papier erzeugte Fleck markirt die genaue Lage des Gewichtes im Augenblick der Stromunterbrechung in der ersten Scheibe. Man kennt genau den Abstand beider Scheiben und kann aus dem Abstand beider schwarzen Punkte die Zeit berechnen, welche die Kugel zur Zurücklegung der bekannten Entfernung gebrauchte. Andere ähnliche Apparate sind der elektro-ballistische Chronograph von Le Boulengé, der Chronograph von Bashforth, von Noble u. A.

Gleichzeitig mit der Pulverprobe kann eine Brisanzbestimmung ausgeführt werden. Bei dem hierzu dienenden Apparate von Rodman wird durch den erzeugten Gasdruck ein Meissel in eine Metallplatte gedrückt und aus der Tiefe der Kerbe die Brisanz berechnet. Nobel und Abel bedienten sich des Crushers, bei welchem ein weicher Kupfercylinder, der zwischen einem Bolzen und einer eingeschraubten Widerlagsplatte angebracht ist, mehr oder weniger durch den Gasdruck zusammengepresst wird. In ausgedehnter Verwendung sind ferner die Kraftmesser von Guttmann und von Trauzl, ersterer für direkt, letzterer für indirekt explodirbare Sprengstoffe. Der Apparat von Guttmann (Fig. 99) besteht aus dem Mittelstück *a* und den aufgeschraubten Kopfstücken *b b*, sämmtlich aus gehärtetem Bessemerstahl. Mittelstück und Kopfstücke sind auf 35 mm Weite ausgebohrt, die Bohrung der letzteren setzt sich auf 35 mm Tiefe konisch fort und endigt in

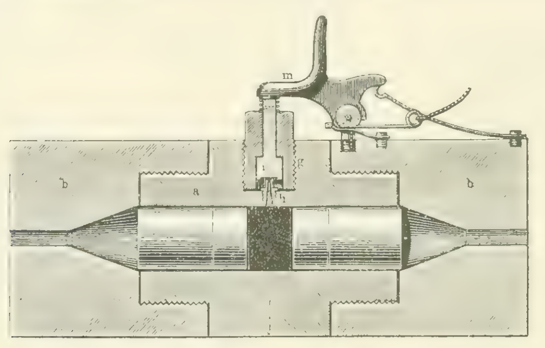


Fig. 99. Kraftmaschine von Guttmann.

einen 10 mm weiten, cylindrischen Kanal. In der Mitte des Mittelstücks ist auf 25 mm Tiefe der Zündpfropfen *g* eingesetzt und in die zwischen dem letzteren und der Bohrung des Mittelstücks verbleibenden Wand die Pyramide *h* eingeschraubt. Der untere Theil des Pfropfens ist ausgehöhlt, der Hohlraum setzt sich in einer 6 mm weiten Bohrung fort; in diesem Hohlraum spielt ein Ventil *i*, auf das durch den Hahn *m* ein Schlag ausgeführt werden kann. Der Apparat wird geladen, indem man das Mittelstück mit einem Kopfstück zusammenschraubt und in die Bohrung der Reihe nach Folgendes einführt:

1. einen Cylinder aus gezogenem Blei von 35 mm Durchmesser und 40 mm Höhe;
2. eine Stahlscheibe von 35 mm Durchmesser und wechselnder Dicke, je nach dem spez. Gew. des Pulvers;
3. eine Scheibe aus 1 mm dicker Satinirpappe, dicht schliessend;
4. 20 g des zu untersuchenden Pulvers;
5. eine Scheibe wie 3;
6. eine Stahlscheibe;
7. einen Bleicylinder.

Hierauf schraubt man das zweite Kopfstück und damit den ganzen Apparat fest zu. Nun setzt man auf die Pyramide ein Zündhütchen, schraubt den Zündpfropfen mit dem Ventil ein und zieht den gespannten Hahn mit einer Schnur ab. Durch die Explosion wird das Ventil gehoben und schliesst selbstthätig den Ausweg für die Gase. Zu gleicher Zeit werden die Bleicylinder in die konischen Hohlräume eingedrückt. Der Apparat wird geöffnet und die Höhe der erzeugten zwei Bleikonusse mit Hülfe einer Schubleere gemessen. Durch Vergleich mit Normalpulver erhält man das Resultat.

Die Bleiprobe von Trauzl für indirekt explodirbare Stoffe (Dynamit etc.) siehe in Guttmann, Handbuch der Sprengarbeit S. 27 bis 28.

Feuerwerkerei.

Man unterscheidet, je nach der Bestimmung, verschiedene Arten Feuerwerkssätze. Die meisten sind Mischungen von brennbaren Stoffen, wie Kohle, Schwefel mit sauerstoffreichen Materialien, $KClO_3$, KNO_3.

In der Kriegsfeuerwerkerei hat man Leuchtsätze, Treibsätze und Brandsätze.

Die Leuchtsätze, zu welchen auch die in der Kunstfeuerwerkerei zur Erzeugung von Farbeneffekten dienenden Mischungen gehören, haben als Grundlage meist Salpeterschwefel, in welchem jedoch der Salpeter ganz oder theilweise durch Kaliumchlorat vertreten sein kann. Ein Gemisch von Salpeterschwefel oder Kaliumchloratschwefel, dem meist etwas Mehlpulver zugesetzt wird — grauer Satz — verbrennt mit intensiv weissem Lichte.

Das indische Weissfeuer besteht aus 24 KNO_3, 7 S und 2 Realgar. Derartige Leuchtsätze, Feuerballen, Bombenröhren u. dergl. wurden früher viel zu militärischen Zwecken fabrizirt; jetzt sind die elektrischen Scheinwerfer an ihre Stelle getreten.

Die zu Signalfeuern dienenden Fanale sind Stangen, die mit einer Strohumwickelung versehen sind. Letztere ist mit Theer und Pech getränkt und mit einem Gemenge von Korn- und Mehlpulver und Zehrungssatz bestreut. Der Zehrungssatz besteht aus 75 Salpeter, 25 Schwefel und 25 Mehlpulver.

Farbige Leuchtsätze werden noch vielfach, besonders in der Kunstfeuerwerkerei gebraucht. Nach Upmann haben die für Kriegszwecke üblichen Mischungen, welche als Versetzung der Raketen zu Signalfeuern dienen, folgende Zusammensetzung:

Roth	29,7 $KClO_3$	45,7 SrN_2O_6	17,2 S	5,7 Sb_2S_3	1,7 C
Blau	54,5 $KClO_3$	27,4 schwefels. Kupferoxydammoniak			18,1 Holzkohle
Grün	32,7 $KClO_3$		9,8 S		5,2 Holzkohle
Gelb	62,8 $KClO_3$	9,8 $NaNO_3$	23,6 S		3,8 C

Die Bestandtheile werden vorsichtig gemengt, mit wenig Alkohol befeuchtet und in Papierhülsen durch mässiges Schlagen verdichtet.

In der Kunstfeuerwerkerei, besonders für Leuchtkugeln, sind folgende Sätze üblich:

Weiss:

KNO_3	9	70	—
$KClO_3$	—	—	16
S	3	14	8
Sb_2S_3	2	—	1
PbN_2O_6	—	—	16
Realgar	—	10	—
Schellack	—	1	—
Antimon	—	12	—

Roth:

SrN_2O_6	8	4	—	—
$KClO_3$	4	3	—	—
S	3	—	—	—
Sb_2S_3	2	—	—	—
KNO_3	—	—	5	14
C	—	—	—	1
Schellack	—	—	—	3
Milchzucker	—	2	—	—
Kienruss	—	—	1	—

Grün:

BaN_2O_6	16	40	40	—
$BaCO_3$	—	—	—	1
$KClO_3$	8	20	20	6
S	6	13	10	2
Sb_2S_3	3	—	—	—
Hg_2Cl_2	—	13	—	—
Schellack	—	1	1	—
Kienruss	—	1	1	—

Gelb:

$NaNO_3$	—	8	—	—
Oxals. Natron	2	—	1	2
$KClO_3$	—	—	4	4
KNO_3	9	—	2	—
S	3	2	2	—
Sb_2S_3	—	1	—	—
Schellack	—	—	—	—
Kohle	—	1	—	—

Blau:

Bergblau ($CuCO_3$)	5	—
$KClO_3$	12	8
S	5	4
Hg_2Cl_2	1	6
Milchzucker	—	5

Violett:

Bergblau	1	—
SrN_2O_6	4	5
Kupferfeilspähne	—	4
$KClO_3$	9	5
S	6	3
Hg_2Cl_2	1	3

Zur sicheren Entzündung der Leuchtkugeln werden dieselben angefeuert z. B. durch einen Satz aus 8 Mehlpulver, 4 KNO_3, 1 S.

Für bengalische Flammen eignen sich folgende Mischungen, deren Ingredienzien trocken innig gemischt und am zweckmässigsten in Tiegel oder Blechbüchsen gedrückt werden, in welchen sie angezündet werden:

Weiss:

KNO_3	12	32	24
S	4	8	7
Sb_2S_3	1	—	—
As_2S_3	—	—	2
Sb	—	12	1
Pb_3O_4	—	10	—

Roth:

SrN_2O_6	40	56	—
$SrCO_3$	—	—	23
$KClO_3$	5	20	61
S	13	24	16
C	2	—	—

Gelb:

$NaNO_3$	48	—	20
Na_2CO_3	—	20	—
S	16	17,5	5
Sb_2S_3	4	—	1
C	1	1,5	1
KNO_3	—	61	—

Grün:

BaN_2O_6	45	60	8
$KClO_3$	10	18	3
S	10	22	3
Sb_2S_3	1	—	—

Blau:

Schwefels. Kupferoxyd-ammoniak	15	12	—
Geglühter Alaun	—	12	23
$KClO_3$	28	60	61
S	15	16	16
K_2SO_4	15	—	—
KNO_3	27	—	—

Violett:

Alaun	12	16
K_2CO_3	12	16
$KClO_3$	60	54
S	16	14

Funkenfeuersätze oder Sprühfeuer bestehen aus variablen Gemengen von Mehlpulver und grober Kohle (von 10 : 1 bis 8 : 3 variirend) oder aus Salpeter, Schwefel und Kohle (12 : 3 : 5 oder 16 : 4 : 9).

Brillantsätze haben noch Beimengungen von Metallspähnen (Eisen, Zink, Magnesium). Diese Sätze werden in Hülsen, welche vorn zu einer engen Oeffnung gewürgt sind, abgebrannt. Durch Kombination und Gruppirung lassen sich Sonnen, Fixsterne, Fächer, Kaskaden etc. herstellen.

Die Treibsätze, deren wichtigste Form die Raketen sind, schliessen sich in ihrer Zusammensetzung den Funkenfeuersätzen an. Ein älterer preussischer Satz für Kriegsraketen ist: 32 KNO_3, 12 S, 16 C, 32 Mehlpulver. Hieher gehörig sind die Stankkugelsätze und Feuerlöschdosen. Erstere enthalten Salpeterschwefel, welcher N und SO_2 erzeugt, letztere bestehen hauptsächlich aus Salpeterschwefel und Kohle, wodurch ausser SO_2 und N noch CO_2 erzeugt wird.

Die Brandsätze müssen mit einer lang andauernden, heissen Flamme verbrennen. Sie enthalten Pech, Theer, Harz, Werg, Steinöl u. dergl., welche Bestandtheile zu gewöhnlichen Feuerwerkssätzen (grauer Satz) zugegeben werden.

Brandkränze sind mit Werg umwickelte Tonnenreifen, die in geschmolzenes Pech, dem Theer zugesetzt ist, getaucht und sodann mit Zehrungssatz (80 Thle. grauer Satz und 20 Thle. Mehlpulver) eingepudert werden.

Der Satz, mit welchem Brandgeschosse gefüllt werden, besteht nach preussischer Vorschrift aus 76 Thln. grauem Satz und 24 Thln. Kolophonium; letzteres wird geschmolzen und ersteres portionsweise eingetragen.

Die flüssigen Feuer sind Mischungen von Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff mit Kalium oder Phosphorcalcium und gerathen durch den mechanisch herbeigeführten Kontakt mit Wasser in Brand.

Literatur: Upmann, Die Explosivkörper und die Feuerwerkerei, Braunschweig 1874.

Nitroglycerin.

Geschichtliches. Das Nitroglycerin wurde 1847 von Sobrero zuerst dargestellt. Derselbe machte auch auf die explosiven Eigenschaften dieses von ihm Pyroglycerin genannten Körpers aufmerksam, doch dauerte es noch lange, bis eine Benutzung des Nitroglycerins für technische Zwecke versucht wurde. Erst 1863 geschah dies durch A. Nobel, welcher zwei Nitroglycerinfabriken in Schweden errichtete, die bald genug zu thun hatten, um der stetig steigenden Nachfrage nach dem neuen kräftigen Sprengstoffe zu genügen. Als indessen mehrere, meist durch Unvorsichtigkeit hervorgerufene furchtbare Explosionen in den verschiedensten Ländern die Existenz des gefährlichen Sprengstoffes wieder in Frage zu stellen drohte, erfand Nobel ein Mittel, dem Nitroglycerin einen grossen Theil seiner Gefährlichkeit zu nehmen, indem er es von Kieselguhr aufsaugen liess und somit das Dynamit erfand. Die Verwendung des letzteren stieg von Jahr zu Jahr, so dass Dynamit heute die meisten anderen Stoffe auf dem Gebiete der Sprengtechnik in den Hintergrund gedrängt hat.

Darstellung. Das Nitroglycerin, $C_3H_5(O . NO_2)_3$, Salpetersäureglycerinester, Glyceryltrinitrat, wird durch Nitriren von Glycerin mit Salpeterschwefelsäure dargestellt. Die drei Bestandtheile müssen möglichst rein sein, was durch genaue Prüfung festzustellen ist.

Das Glycerin muss mindestens 30° Bé. = 1,2505 spez. Gew. besitzen. Auf Freisein von flüchtigen Fettsäuren, Kalk und Farbstoff wird weniger geachtet, doch arbeitet man mit ganz reinem Material

jedenfalls sicherer. Die Salpetersäure vom spez. Gew. 1,485 bis 1,500 darf höchstens 3 %, nach O. Guttmann nur 1 %, Untersalpetersäure enthalten, da sonst bei der Nitrirung zu viel Wärme entwickelt wird. Die Schwefelsäure soll möglichst reines Monohydrat vom spez. Gew. 1,845 sein, ein zu grosser Arsengehalt ist zu vermeiden. Sie hat den Zweck, das bei der Reaktion entstehende Wasser zu binden, welches sonst die gleichzeitig sich bildenden Mononitro- und Dinitroprodukte lösen und dadurch Anlass zu schneller Zersetzung geben würde.

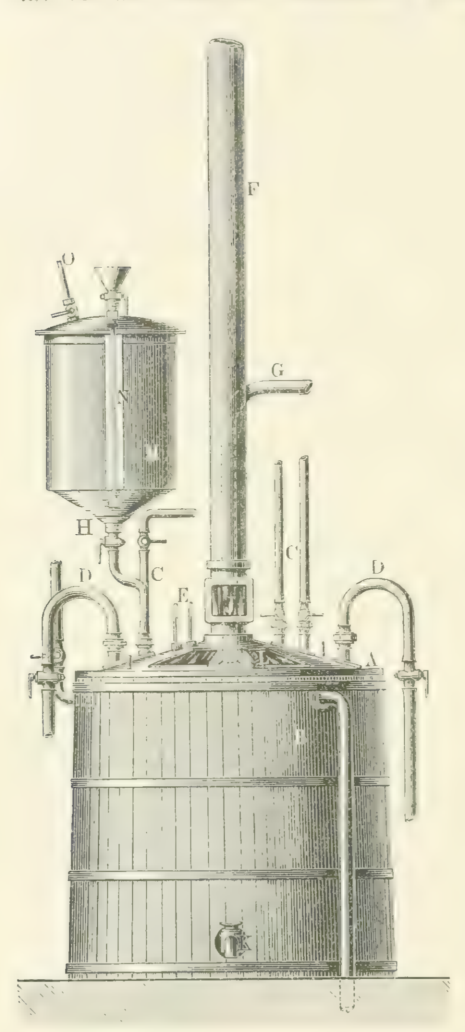


Fig. 100. Nitrirgefäss zur Darstellung von Nitroglycerin.

Das Säuregemisch, 450 kg H_2SO_4 und 250 kg HNO_3 für 100 kg Glycerin, wird in grossen eisernen Gefässen durch energisches Rühren hergestellt.

Aus diesen Mischgefässen gelangt die Säure durch einen Kühlkasten in ein Vorrathsgefäss oder in Montejus.

Durch komprimirte Luft wird das gehörig abgekühlte Säuregemisch in die Nitrirgefässe befördert. Die modernen Apparate (Fig. 100) bestehen aus einem Bleigefäss[1]) *A*, welches in einem Holzbottich *B* steht, und ist mit einer Anzahl von Luftzuführungsröhren *C*, Kühlschlangen *D*, einem Dunstabzugsrohr *F*, Thermometer *E* und Einlaufsröhren für die Säure *G* und das Glycerin *H* armirt. Der Deckel *J* kann abgehoben werden, ist jedoch für gewöhnlich mit Cement oder Leinölkitt abgedichtet. In dem Rohre *F* ist ein Schauglas *J* eingeschaltet. Der Boden des Apparates ist an einer Seite höher als an der andern; am tiefsten Punkte befindet sich ein Stutzen mit thönernem Hahne *K*. Durch die Glasscheiben *L* kann man die Vorgänge im Apparate beobachten. Der Apparat befindet sich über einer Leitung, durch welche der ganze Inhalt, wenn Gefahr im Verzug, sehr schnell in ein Wasserbecken abgelassen werden kann.

Das Gefäss wird während einer Operation fortwährend durch

[1]) Das Blei darf kein Zink enthalten, da es sonst schnell bienenzellenartig durchfressen wird.

Wasser gekühlt, welches sowohl durch die Kühlschlangen als auch durch den Zwischenraum zwischen Blei- und Holzgefäss läuft.

Wenn das Säuregemisch gehörig abgekühlt ist, lässt man das Glycerin tropfenweise zufliessen, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen darf. Die Zuführung erfolgt entweder durch eine am Deckel angebrachte Röhre mit feinen Löchern, vermittelst eines Injektors oder am praktischsten durch Druckgefässe, wie aus der Abbildung ersichtlich. Es kommt durch einen Fülltrichter in einen schmiedeeisernen Cylinder *M* mit der Ablesevorrichtung *N*. Durch *O* wird gepresste Luft auf das Glycerin eingelassen, welches durch *H* bis auf den Boden des Nitrirgefässes gelangt.

Für gehöriges Durcheinandermischen des Glycerins mit der Säure wird durch Injektion von Luft (Ballabene'sche Rührung) gesorgt. Die Luft soll von einem Vorrathsbehälter kommen, wo sie ihre Feuchtigkeit ablagern kann. Die während der Nitrirung entstehenden salpetrigsauren Gase werden durch die gutziehende Röhre *F* abgeleitet und am besten in einem Lunge-Rohrmann'schen Plattenthurm absorbirt. Ist alles Glycerin eingelassen worden, so wird die Operation unterbrochen.

Die Dauer einer Operation beträgt etwa eine Stunde.

In Deutschland arbeitet man mit Posten von 100 bis 200 kg Glycerin, in Amerika mit solchen bis zu 2000 kg. Die Operation findet dann in grossen, ovalen, offenen Kesseln statt, in welchen sich auf einer Welle ein Rad mit acht Schaufeln befindet, die das einfliessende Glycerin bei ihrer Umdrehung unter das Säuregemisch drücken.

Wegen der grossen Sprenggefahr ist das Arbeiten in derartigen voluminösen Gefässen nicht zu billigen. Aus diesem Grunde wird auch das Nitriren von einigen Fabriken in mehreren, kleineren Apparaten vorgenommen.

Nach dem Verfahren von Boutmy & Faucher (Compt. rend. 83. 786) wird das Säuregemisch nicht auf Glycerin direkt, sondern auf eine Mischung von Glycerin und Schwefelsäure einwirken gelassen, wodurch Explosionen vermieden werden. Das Verfahren hat sich in englischen Fabriken nicht bewährt, soll aber in der französischen Regierungsfabrik von Vonges bis vor Kurzem angewandt worden sein. — Kurtz (D. R. P. 6208) empfiehlt das Glycerin, mit Luft emulsirt, von unten aus in die Säure einzutreiben; das Glycerin steigt, fein vertheilt, langsam nach oben und wird leicht und vollständig nitrirt.

Die Trennung des gebildeten Nitroglycerins von den Säuren geschah früher durch Einlaufenlassen der ganzen Masse in grosse Wasserbottiche, wobei jedoch die Säuren verloren gingen. Jetzt wird es in Scheidevorrichtungen von der Säure getrennt und durch mehrmaliges Waschen und Filtriren gereinigt.

Ein solcher Scheideapparat (Fig. 101) besteht aus einem viereckigen Bleigefässe mit zugespitztem Boden und ist in einem starken Holzgestell *A* aufgehängt. Es wird oben durch an Querstäben *B* befestigte Bleiplatten *C* abgedeckt. Die Röhre *D* mit Schauglas *E* dient zum Abzug für etwa sich entwickelnde Gase. Durch den Deckel reicht ein Thermometer in die Flüssigkeit und ein Rohr zum Einlassen des vom Nitrirapparat kommenden Gemenges. An der Spitze des konischen Gefässes befindet sich das Schauloch *F*, welches sich in das Rohr *G* fortsetzt, an welchem zwei oder drei Hähne *H* befestigt sind. Durch das

Loch J kann man die Flüssigkeitsschichte beobachten und sehen, wann die Trennung beendigt ist. Das Nitroglycerin befindet sich oben und wird nach vollkommener Scheidung (ca. ½ Stunde) durch den Hahn J in das Gefäss L abgelassen. Ist so fast alles Nitroglycerin abgenommen, so lässt man durch einen der Hähne H die Abfallsäure zur zweiten Scheidung abfliessen, bis man am Schauloch F ein schmutzig-getrübtes Gemenge von niedrigen Nitroprodukten, Unreinlichkeiten etc., die Trennungszone, sieht. Man sperrt den Hahn ab, fängt das Gemenge für sich auf und giebt es ebenfalls in die Waschgefässe. Das Waschen geschieht in Bleibottichen L, in welchen das rohe Nitroglycerin

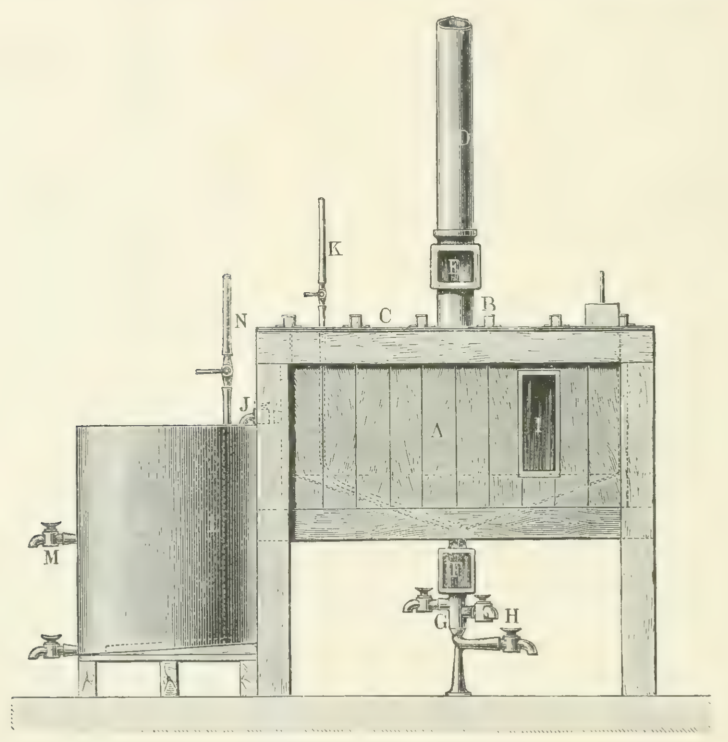


Fig. 101. Scheideapparat.

¼ Stunde lang durch komprimirte Luft N mit Wasser durcheinander gerührt wird. Darauf lässt man es wieder absitzen, zieht das Wasser durch den Hahn M ab und wiederholt die Operation zwei bis drei Mal. Schliesslich wird es mit Sodalösung gewaschen, bis Lakmuspapier nicht mehr geröthet wird, und zur endgiltigen Waschung in das Filterhaus gebracht. Es ist noch sehr unrein und enthält Spuren von Säure, schleimige Unreinigkeiten, Sodaschlamm etc. und muss unter allen Umständen völlig gereinigt werden. Zu dem Zwecke wird es gegenwärtig in ausgebleiten Holzbottichen unter häufigem Wechsel des Wassers und Zuführung von Luft durch ein auf den Boden reichendes durchlöchertes Rohr gründlich gewaschen und so von der Säure befreit. Darauf kommt es auf Filzfilter, um die schleimigen Bestandtheile und

den Sodaschlamm zurückzuhalten. Da es immer etwas Wasser in Emulsion enthält, so giebt man auf das Filter eine Schicht getrocknetes Kochsalz, welche nach mehrmaliger Benutzung in Wasser gelöst wird, wodurch etwa mit aufgenommenes Nitroglycerin zu Boden sinkt. Die Filtertücher werden leicht verstopft und müssen öfters erneuert werden. Die noch Spuren von Nitroglycerin enthaltenden Säuren werden durch Nachscheidung in besonderen Gefässen von den letzten Resten des Explosivstoffes befreit und in Denitrifikatoren zur Wiedergewinnung der Salpeter- und Schwefelsäure zerlegt.

Die verschiedenen Mengen Waschwässer enthalten meist bedeutende Mengen Nitroglycerin. Um dasselbe hieraus zu gewinnen, werden die Waschwässer in geneigten, länglich viereckigen Bleigefässen (Labyrinthen), welche durch Querwände in mehrere Abtheilungen getheilt sind, gelassen. Die Querwände haben abwechselnd oben und unten Löcher, durch welche das Wasser im Schlangenwege auf- und absteigt und dabei das Nitroglycerin fallen lässt, welches durch besondere Hähne abgelassen wird. Es wird gewaschen und ins Filtrirhaus gegeben.

Die Ausbeute an reinem Nitroglycerin aus 100 Glycerin beläuft sich nach Guttmann auf 200 bis 205. Sie ist abhängig von der äusseren Temperatur, vorausgesetzt dass das Säuregemisch und die Konzentration der einzelnen Säuren normal war. Theoretisch bilden sich aus 100 Glycerin 246,74 Nitroglycerin.

Jede der beschriebenen Operationen wird in besonderen Räumen vorgenommen, welche, halb unterirdisch angelegt, noch mit hohen Erdwällen umgeben sind. Die ganze Ausstattung einer solchen Abtheilung ist aus Holz gefertigt, um im Falle einer Explosion die Wirkung der fortgeschleuderten Gegenstände abzuschwächen. Die Fortschaffung und Weiterleitung des Nitroglycerins und der Abfallsäure sollte stets in zugedeckten Gerinnen, die sich in heizbaren Gängen befinden, geschehen, zwecks ständiger Kontrole und um das gefährliche Gefrieren im Winter zu vermeiden. Die verschiedenen Apparate müssen stets dicht sein, verschüttetes Nitroglycerin muss sofort mit einem Schwamm aufgenommen werden. Die Fensterscheiben sollen weiss gestrichen sein, da sie oft durch gekrümmte Stellen wie Linsen wirken. Gegen die Dämpfe der Stickstoffsäuren im Waschhause und Säurescheidehaus sind die Arbeiter durch den Gebrauch von mit Ammoniak getränkten Respiratoren zu schützen (Brandt, Deutsche Vierteljahrsschr. f. öff. Gesundheitspflege. **24.** Heft 3).

Eigenschaften des Nitroglycerins. Reines Nitroglycerin ist ein farbloses oder nur schwach gelblich gefärbtes Oel von süsslichem, brennendem Geschmack und ohne Geruch. Spez. Gew. = 1,6. Es darf weder blaues Lakmus- noch Jodkaliumstärkepapier verändern. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether, wobei es seine explosiven Eigenschaften einbüsst, durch Zusatz von Wasser wird es wieder unverändert ausgeschieden. Es verflüchtigt sich bei Rothglühhitze ohne Zersetzung; fängt es beim Erwärmen lebhaft zu kochen an, so droht Explosion. Nach Versuchen von P. Champion verhält sich reines Nitroglycerin beim Erwärmen folgendermassen:

bei 185° siedend, unter Entwickelung gelber Dämpfe
bei 194° langsame Verflüchtigung
bei 200° rasche Verflüchtigung
bei 218° lebhaftes Verbrennen
bei 241° Detonation (schwierig)

bei 257° heftige Detonation
bei 267° schwächere Detonation
bei 287° schwache Detonation mit Flamme.

Die Angaben gelten jedoch nur für kleine Mengen!

Es verbrennt an offener Flamme ohne zu explodiren. In dünner Schicht ausgelassen, lässt es sich nur schwierig entzünden und brennt nur theilweise ab.

Die Explosion des Nitroglycerins wird hervorgerufen durch Erwärmen auf ca. 250°, durch heftigen Stoss oder Druck, z. B. durch Detonation von Knallquecksilber. Gefrorenes Nitroglycerin ist schwieriger zur Explosion zu bringen als flüssiges. Ein unreines Produkt erleidet häufig freiwillige Zersetzung, die leicht zur Explosion führt. In Zersetzung begriffenes Nitroglycerin färbt sich grün durch Bildung von N_2O_3 und N_2O. Bei der Explosion zersetzt es sich in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff $2\,C_3H_5O_3(NO_2)_3 = 6\,CO_2 + 6\,N + 5\,H_2O + O$. 1 l liefert 1298 l Explosionsgase, welche sich im Momente der Explosion auf 10400 l ausdehnen.

Bei —15° wird das Nitroglycerin dickflüssig ohne zu erstarren, bei Temperaturen von +8 bis —11° krystallisirt es in langen Nadeln. Rasch zum Erstarren gebracht, krystallisirt es zu einer undurchsichtigen, weisslichgelben Masse. Gefrorenes Sprengöl thaut bei +11° wieder auf.

Das Nitroglycerin ist giftig. Seine Dämpfe erzeugen starken Kopfschmerz, Schwindel und Erbrechen; ähnliche Erscheinungen werden durch blosses Berühren hervorgerufen.

Prüfung. Um geringe Mengen Nitroglycerin nachzuweisen, versetzt man es mit Anilin und konzentrirter Schwefelsäure, wodurch eine purpurrote Färbung entsteht, welche durch Wasser in Grün übergeht. Zur Prüfung auf Reinheit bestimmt man gewöhnlich nur den Stickstoffgehalt. Die zweckmässigsten Methoden sind die von Hempel, Beckerhinn, Champion und Pellet, Hess, Lunge (vergl. Post II, S. 685 und 686; Schellbach, Wissenschaftliche Beilage zum Schulprogramm des Falkrealgymnasiums, Berlin 1884).

Reines Nitroglycerin wurde am längsten in Amerika zu Sprengzwecken benutzt. Mowbray versandte es in gefrorenem Zustande. Die grosse Handlichkeit und Zuverlässigkeit der Dynamite haben es aber völlig verdrängt.

Es dient zur Herstellung von Dynamit, Gelatinedynamit, rauchlosem Pulver und zuweilen in der Medicin.

Dynamit.

Gegenwärtig versteht man allgemein unter Dynamiten Sprengstoffe, welche als wesentlichen Bestandtheil Nitroglycerin durch irgend einen Aufsaugestoff gebunden enthalten. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen Dynamiten mit chemisch unwirksamem und solchen mit chemisch wirksamem Aufsaugestoff.

Für Dynamit mit inaktivem Aufsaugestoff wird hauptsächlich auch heute noch Kieselguhr verwendet. Andere Materialien sind Kalkguhr, Cellulose, Holzmehl und ähnliche. Bei einigen der neueren Dynamite wird noch Salpeter, chlorsaures Kali u. dergl. zugesetzt in der Absicht, grössere Kraft zu erzielen, meist aber ohne Erfolg.

Die Zusammensetzung des gewöhnlichen Guhrdynamits ist 75 Nitroglycerin, 25 Kieselguhr, 0,5 Soda.

Die Fabrikation erfordert die grösste Sorgfalt. Die Kieselguhr, welche sich in ungeheuerer Menge in der Lüneburger Heide, ferner in Schottland, Frankreich, Italien, Norwegen findet, muss sehr rein und äusserst fein sein. Die rohe Kieselguhr muss demnach verschiedenen Operationen unterworfen werden, ehe sie zur Dynamitfabrikation tauglich ist. Sie wird daher zuerst in grossen Kammern oberflächlich geglüht, um sie von Feuchtigkeit und organischen Verunreinigungen zu befreien, darauf schärfer in Flamm- oder Muffelöfen; hiebei muss

ein Todtbrennen der Guhr vermieden werden, wodurch sie ihre Saugfähigkeit verliert. Nach dem Glühen wird sie in einem Walzwerk zu feinem Pulver vermahlen und darauf gesiebt. Nach dem Sieben soll sie höchstens 1 % Feuchtigkeit enthalten. Sie wird darauf in dichte Säcke gefüllt und am selben Tage verbraucht, weil sie sonst zu viel Feuchtigkeit aufnimmt. Kieselguhr besteht aus reiner Kieselsäure mit Spuren von Eisenoxyd, zuweilen Thon und schwefelsaurer Thonerde.

Die Vermengung mit dem Nitroglycerin erfolgt gewöhnlich von Hand in grossen Trögen, worauf das Dynamit wiederholt zu innigerer Mischung durch Metallsiebe gedrückt wird. Hiebei tritt eine Verminderung des Volumens des Saugstoffs ein, wodurch zuweilen die Saugfähigkeit vermindert wird, so dass das Nitroglycerin wieder austritt, und das Dynamit sich fettig anfühlt. Das überschüssige Nitroglycerin muss dann durch Sägespähne od. dergl. abgesaugt werden. Das Mischen erfordert einige Uebung, sonst ergiebt sich leicht eine ungleichmässige Vertheilung von Nitroglycerin und Kieselguhr, was streng zu vermeiden ist. Das lose Dynamit wird in Kautschuksäcken oder verzinkten Holzkisten zu den Patronirhütten gebracht. Hier wird es vermittelst Stempelpressen zu Würsten geformt, welche in Pergament- oder Paraffinpapier eingewickelt die Dynamitpatronen ergeben. Schlagpatronen erhalten gewöhnlich 10 cm Länge, Zündpatronen 2,5 cm. Dieselben werden zu 2,5 kg in Pappschachteln gepackt, welche entweder mit wasserdichtem Papier umhüllt und verschnürt oder an den Rändern verklebt und in geschmolzenes Paraffin getaucht werden. Je 10 Schachteln = 25 kg kommen in eine Kiste. Für militärische Zwecke wird das Dynamit in Blechbüchsen, welche am Deckel einen Röhrenansatz zur Aufnahme des Zündhütchens haben, verpackt. Für Sprengungen unter Wasser verwendet man ebensolche Büchsen oder Wursthülsen oder Säcke aus Kautschukleinwand.

Eigenschaften des Kieselguhrdynamits. Plastische, gelbröthliche Masse, fettig anzufühlen, geruchlos, spez. Gew. = 1,6. Häufig wird es mit Ocker gefärbt und ist dann tiefroth. Dynamit ist viel weniger empfindlich gegen Druck und Stoss als reines Nitroglycerin. In kleineren Mengen entzündet, brennt es ab, ohne zu explodiren, wenn es nicht in sehr festen Hüllen eingeschlossen ist. Explosion wird hervorgebracht durch starken Stoss oder Schlag, daher besonders durch Zündhütchen, durch glühende Metalle, plötzliches Erhitzen auf hohe Temperatur oder längeres Erwärmen auf 60 bis 70°, z. B. auf Oefen oder Dampfkesseln. Wie Nitroglycerin gefriert Dynamit unter + 8° und ist dann unempfindlicher als nicht gefrorenes. Vor dem Gebrauch muss es daher aufgethaut werden. Dies wird am besten in besonders konstruirten Wärmekästen vermittelst warmen Wassers von höchstens 70° C. vorgenommen. Wo solche Apparate nicht vorhanden, kann man das gefrorene Dynamit in irgend einem verschliessbaren Gefässe in warmen Dünger stellen. Keinesfalls darf es zu hoch und plötzlich erwärmt werden, indem es z. B. auf heisse Ofenplatten gelegt wird. Gefrorenes Dynamit schwitzt beim Aufthauen häufig etwas Nitroglycerin aus. Seine Hauptverwendung findet das Dynamit in der Sprengtechnik (siehe Guttmann, Handbuch der Sprengarbeit, Braunschweig 1892). Dynamitgeschosse und -Geschütze, welche in letzter Zeit von sich reden machten, haben keine Aussicht auf Verwendbarkeit.

Die übrigen Dynamitsorten mit vorwiegend inaktivem Aufsaugestoff werden in ähnlicher Weise wie das Kieselguhrdynamit dargestellt. Die Saugstoffe, Holzstoff, Cellulose etc., werden vor der Verwendung geröstet, zuweilen mit Natronlauge gewaschen. Salpeter wird getrocknet und fein gemahlen.

Die gebräuchlichsten dieser Dynamite haben folgende Zusammensetzung:

Lithofracteur von Gebr. Krebs & Comp.: 54 1/2 Nitroglyerin, 14 3/4 Barytsalpeter, 2 Braunstein, 2 Soda, 2 Holzmehl, 1 Kleie, 7 Schwefel, 16 3/4 Kieselguhr.

Rhexit von C. Diller: 64 Nitroglycerin, 11 Holzmoder, 7 Holzmehl, 18 Natronsalpeter.

Dynamit von Vonges (Frankreich): 75 Nitroglycerin, 20,8 Randanit (verwitterter Feldspat), 3,8 Quarz, 0,4 kohlens. Magnesia.

Karbodynamit von Reid & Borland: 90 Nitroglycerin, 10 Korkkohle.

Karbonit von Schmidt & Bichel: 25 Nitroglycerin, 40,5 Holzmehl, 34 Natronsalpeter, 0,5 Soda.

Hercules powder (Amerika): 40 Nitroglycerin, 45 Natronsalpeter, 11 Holzstoff, 1 Kochsalz, 1 kohlens. Magnesia, 2 Feuchtigkeit.

Vigorit (Amerika): 30 Nitroglycerin, 49 chlors. Kali, 7 Kalisalpeter, 9 Holzstoff, 5 kohlens. Magnesia.

Ausserdem sind in neuerer Zeit eine grosse Zahl derartiger Gemische patentirt worden, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Die wichtigsten der Dynamite mit aktivem Aufsaugestoff sind die mit Dinitrocellulose (Collodiumwolle) hergestellten Gelatinedynamit und Sprenggelatine. Sie wurden 1875 von A. Nobel zuerst dargestellt. Gleichwie Dinitrocellulose sich in gewöhnlichem Aether löst, ist sie auch im Nitroglycerin, welches ebenfalls ein Aether ist, löslich. Die so erhaltenen, sehr wirksamen Sprengstoffe werden daher durch Auflösen von sorgfältig getrockneter Collodiumwolle in Nitroglycerin dargestellt. Letzteres wird vorher in Kupferpfannen auf 50° erwärmt. Werden, wie beim Gelatinedynamit, noch andere Körper zugesetzt, so müssen diese mit der Gelatine durch Knetmaschinen vermengt werden.

Eine solche Maschine ist in Fig. 102 abgebildet. Sie besteht aus einem hölzernen Gestell *a*, auf welchem ein falscher Boden *b* mit Hülfe von zwei Schraubenwellen *c* höher oder tiefer gestellt werden kann. Letztere greifen nämlich in an dem Boden angebrachte Seitenwände mit Muttern *d* ein und setzen sich nach oben in glatte Wellenstücke fort, an welchen ein Kegelrad *e* befestigt ist. Eine über den Apparat gehende Welle *f* mit zwei Gegenkegelrädern *g* greift in die Wellen ein. Durch Drehen der Kurbel *h* wird sonach der falsche Boden in die Höhe gehoben. Auf letzteren kommt eine kupferne, auf vier Rädern laufende Pfanne *i* mit Wassermantel *j*. Das Gestell trägt oben eine zweite Welle *k* mit Schwungrad *l*, zwei Scheiben *m*, *n* und zwei Kegelrädern *o*. Diese greifen in Gegenräder *p*, welche an zwei Wellen *q* befestigt sind. Letztere haben fingerförmige, kreuzgestellte Rührflügel *r*, die ineinander greifen. Die Arbeit erfolgt in der Weise, dass der Wagen mit der doppelten Pfanne auf den falschen Boden geschoben wird, letzterer durch *j* auf 40 bis 50° erwärmt und in die Höhe gehoben wird, bis die Flügel eintauchen, welche in Drehung versetzt werden. Nach 1 Stunde ist die Operation beendigt. Häufig verwendet man auch die Knetmaschine von Werner & Pfleiderer (rauchloses Pulver).

Das Produkt wird, wie das gewöhnliche Dynamit, in Pressen zu Würsten geformt und in Patronen eingetheilt.

Die Sprenggelatine besteht aus 92 Thln. Nitroglycerin und 8 Thln. Collodiumwolle, zuweilen wird etwas Salpeter zugesetzt. Sie stellt eine zähe, hornartige Masse dar, welche mit dem Messer geschnitten und geformt werden kann. Sie giebt leicht Nitroglycerin ab und verliert somit durch längeres Lagern an Brisanz. Bei anhaltendem Erhitzen auf 70° bläht sie sich schwammartig auf und zersetzt sich allmälig unter Ausstossen rother Dämpfe, wenn sie sich nicht vorher entzündet und verbrennt, was z. B. eintritt, wenn sie in Blechkästen an die Sonne gestellt wird. Sie ist noch weniger empfindlich gegen

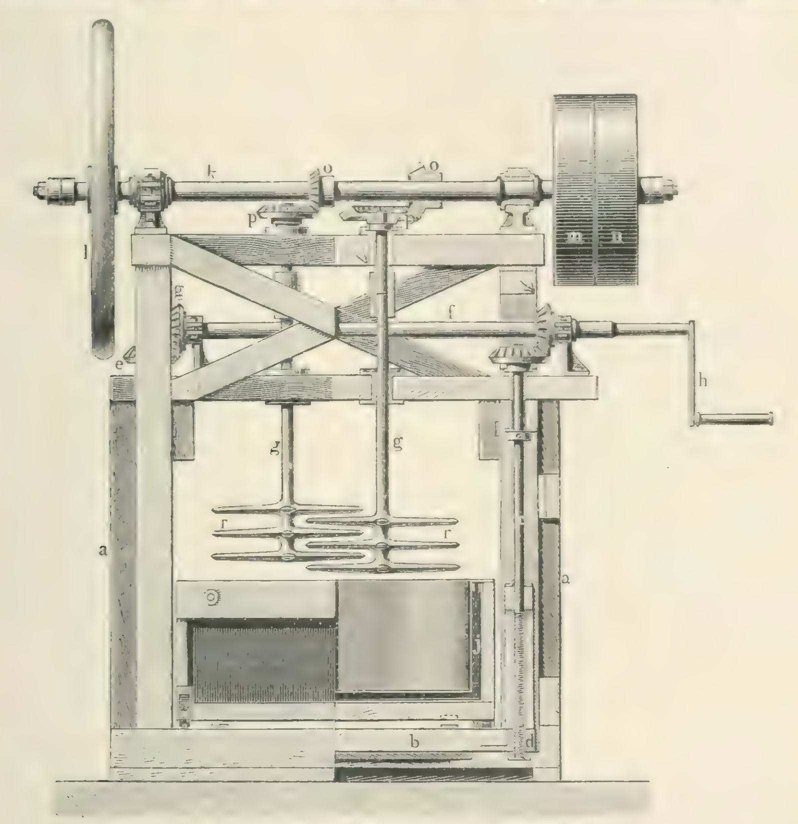


Fig. 102. Knetmaschine zur Erzeugung von Gelatinedynamit.

Stoss als das Dynamit und bedarf zur Explosion besonderer Zündpatronen aus Gelatinedynamit. Im gefrorenen Zustande ist sie, ebenso wie Gelatinedynamit, äusserst empfindlich. Um sie gegen sehr heftige Stösse (Einschlagen von Gewehrkugeln u. dergl.) unempfindlich zu machen, wird sie für Kriegszwecke mit etwas Kampfer versetzt.

Da durch das Austreten von Nitroglycerin aus der Masse häufig Anlass zu Explosionen gegeben wird, hat sich die Sprenggelatine nur theilweise als Sprengstoff eingebürgert, obwohl sie eine grössere Brisanz und Stärke als Dynamit besitzt. Ihr Hauptvorzug vor letzterem ist die Anwendbarkeit unter Wasser, welches kein Oel auswäscht. Sprenggelatine ist die Grundlage von Nobel's rauchlosem Pulver.

Gelatinedynamit. Die Zusammensetzung ist verschieden. Das in Deutschland hauptsächlich für Sprengarbeiten verwendete Gelatinedynamit Nr. 1 besteht aus:

65 % Gelatine aus . .	$96^2/_{13}$ Nitroglycerin .	= 62,50 %
	$3^{11}/_{13}$ Collodiumwolle	= 2,50 %
35 % Zumischpulver aus	75 Natronsalpeter .	= 26,25 %
	24 Holzmehl . . .	= 8,40 %
	1 Soda	= 0,35 %
		100,00

Gelatinedynamit Nr. 2 besteht aus 45 % Gelatine und 55 % Zumischpulver. Die Herstellung ist die gleiche wie bei Sprenggelatine. Die Zumischpulver werden von Hand beigemischt.

Gelatinedynamit hat den Kieselguhrdynamit heute fast vollständig aus der Praxis verdrängt.

Besonders kräftige Gelatinedynamite werden durch Zusatz von salpetersaurem Ammon dargestellt (Ammongelatine, Extradynamit).

Meganit besteht aus Nitroglycerin und Collodiumwolle mit vollständig zu Kohlensäure verbrennenden Salpetermischungen.

Prüfung der Dynamite. Bei allen Dynamiten ist die Bestimmung des Nitroglycerins am wichtigsten. Man zieht dasselbe mit Aether oder absolutem Alkohol aus, schüttelt das Filtrat mit etwas geglühter Pottasche, giesst die klare Flüssigkeit in ein gewogenes Schälchen, spült die Pottasche noch mit etwas Aether ab und verdampft bei gelinder Temperatur. Es verbleibt reines Nitroglycerin, welches gewogen wird. Der Rückstand wird mit warmem Wasser behandelt, wodurch etwa vorhandene Nitrate u. dergl. abgeschieden werden. Der schliesslich bleibende Rückstand (Holzkohle, Cellulose, Collodiumwolle) kann mikroskopisch untersucht werden. Beim Glühen verbrennen organische Aufsaugestoffe, Kieselguhr und andere mineralische Bestandtheile bleiben zurück und können auf bekannte Weise erkannt werden.

Die Analyse von Sprenggelatine und Gelatinedynamit erfolgt im Allgemeinen nach demselben Vorgange, jedoch mit besonderer Rücksichtnahme auf den durch den Gehalt von Nitrocellulose entstehenden gelatinösen Zustand der Explosivstoffe.

Näheres siehe Guttmann, Ind. d. Explosivstoffe. 1895.

Schiessbaumwolle.

Geschichtliches. Die Schiessbaumwolle wurde 1846 von Schönbein in Basel und gleichzeitig von Böttger in Frankfurt a. M. entdeckt; dieselben vereinigten sich, um gemeinschaftlich ihre Erfindung technisch zu verwerthen. Inzwischen gelang es auch Otto in Braunschweig und vielen Anderen, den neuen Sprengstoff herzustellen, doch konnte sich die Schiesswolle lange keinen Eingang in die Sprengtechnik oder gar als Ersatz des Schiesspulvers bahnen, da wegen der mangelhaften Methoden ein schlechtes, sich oft freiwillig zersetzendes Produkt erhalten wurde, welches Ursache vieler furchtbarer Explosionen war. Es war das Verdienst des österreichischen Hauptmanns v. Lenk, durch fortgesetzte Versuche eine Schiesswolle herzustellen, welche diese unangenehmen Eigenschaften nicht mehr besass, uud 1853 kam zwischen der österreichischen Regierung und Schönbein-Böttger ein Vertrag zu Stande, in welchem diese ihre Erfindung angeblich für 30000 Gulden abtraten. Unter Lenk's Leitung wurde die erste Schiesswollfabrik zu Hirtenberg bei Wien eingerichtet. Das Lenk'sche Verfahren blieb vorläufig Geheimniss, 1862 theilte es v. Lenk der französischen und englischen Regierung mit und liess es sich 1864 für Amerika patentiren. In diesen Ländern wurde seitdem ebenfalls Schiesswolle fabrizirt, während die Fabrikation in Oesterreich wegen zweier Explosionen von Magazinen für längere Zeit wieder eingestellt wurde. Neuerdings ist die Schiesswolle durch Abel's Erfindung der komprimirten

Schiesswolle wieder zu grossem Ansehen gelangt und die Fabrikation hat besonders in neuester Zeit durch die Einführung des rauchlosen Pulvers grosse Ausdehnung angenommen.

Eine der bedeutendsten Schiesswollfabriken Deutschlands ist die von Wolff & Co. zu Walsrode.

Darstellung. Die Schiessbaumwolle (Pyroxylin, Fulmicoton), Trinitrocellulose $nC_6H_7O_2(O \cdot NO_2)_3$ (nach Eder Hexanitrocellulose $C_{12}H_{14}O_4(O \cdot NO_2)_6$), wird durch Nitriren von Baumwolle mit Salpeterschwefelsäure dargestellt. Im Folgenden soll nur die moderne Erzeugung der Schiesswolle nach Sir Frederick Abel besprochen werden, da die älteren Methoden, die ein unvollkommenes und leicht explodirbares Produkt ergaben, nur noch geschichtlichen Werth haben. Man verwendet meist Abfälle von bereits vorgesponnenem Baumwollgarn, welche schon in den Spinnereien von den der rohen Baumwolle anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Wo dies nicht der Fall, muss die Baumwolle einer sorgfältigen Prüfung und Reinigung unterzogen werden. Sie wird sodann durch Krempeln zu einer lockeren Masse verarbeitet, zur Entfernung des Fettes mit warmer verdünnter Sodalösung behandelt und mit Wasser ausgewaschen. Hierauf kann die Baumwolle zur völligen Reinigung noch mit verdünnter warmer Salpetersäure behandelt, ausgewaschen und bei 100 bis 115° getrocknet werden. Dann wird sie sofort in dicht schliessende Behälter gebracht.

Die Schwefelsäure muss das spez. Gew. 1,842 besitzen und sehr rein sein, die Salpetersäure vom spez. Gew. 1,516 ebenfalls. Das Säuregemisch aus 1 Thl. Salpetersäure und 3 Thln. Schwefelsäure wird wie beim Nitroglycerin hergestellt und entweder direkt oder durch Montejus nach Bedarf in die Nitrirgefässe gegeben. Dieselben bestehen aus viereckigen, gusseisernen Gefässen, welche von kaltem Wasser umspült werden. Mit einer Eisengabel wird die Baumwolle in kleinen Portionen eingetaucht, umgerührt und nach einer bestimmten Einwirkungsdauer auf einem, über dem Gefässe befindlichen Roste ausgedrückt. Das Nitrirgemisch wird erneuert, wenn der 30. bis 50. Thl. seines Gewichts an Baumwolle verarbeitet worden ist, ausserdem wird nach jedesmaligem Herausnehmen der nitrirten Baumwolle, welche ungefähr das Elffache ihres Gewichts an Säure theils verbraucht, theils aufgesaugt hat, die gleiche Menge in das Nitrirgefäss nachgegeben. Die Kästen stehen gewöhnlich längs einer Mauer und über denselben sind Abzugshauben angebracht, die in eine gemeinsame Thonrohrleitung münden, aus welcher die nitrosen Dämpfe abgesaugt und in einen Absorptionsthurm oder auch ins Freie geleitet werden.

Neuerdings nitrirt man auch in Bleitöpfen und schliesslich in Nitrircentrifugen, welche sich gut bewähren sollen.

In Fig. 103 ist eine solche abgebildet. Sie besteht aus einer Centrifuge, welche innerhalb des Mantels *A* einen durchlochten, eisernen Korb *B* von 0,85 m Durchmesser trägt. Der Deckel hat eine Klappe *C*, durch welche die Baumwolle eingetragen wird. *D* ist ein Abzugsrohr für die Säuredämpfe. Der Korb ist auf einem Halslager *G* aufgehängt und dieses durch eine Welle durch das Gestell hindurch mit der Riemenscheibe *H* verbunden. *J* ist eine Bandbremse. — Das Arbeiten mit dieser Centrifuge erfolgt in der Weise, dass ein am Boden des Mantels angebrachter Säureablasshahn geschlossen, die Säure eingelassen und

die Centrifuge bis auf 2 cm unter den oberen Rand damit gefüllt wird. Man versetzt nun in langsame Umdrehung und trägt allmälig 8 kg Baumwolle ein, wodurch das Niveau um 1 cm erhöht wird. Der Apparat wird dann bei geöffnetem Klappendeckel sich selbst überlassen. Nach 30 Minuten ist die Nitrirung beendigt; man lässt die Säure ab, schliesst den Deckel, setzt die Centrifuge in schnelle Bewegung und nimmt die nitrirte Baumwolle mit Zangen heraus.

Die auf irgend eine Weise erzeugte, durch Centrifugiren von dem grössten Theil der anhaftenden Säure befreite rohe Schiesswolle, wird in Waschbottichen wiederholt mit kaltem und warmem Wasser gewaschen, darauf durch Kochen mit verdünnter Soda, Kalk oder Schlemmkreide, neuerdings nur mit reinem Wasser von den letzten Säureresten befreit, wieder abgeschleudert, in Holländern zerkleinert und wieder geschleudert. Die Holländer können gewöhnlich 200 kg Schiesswolle verarbeiten.

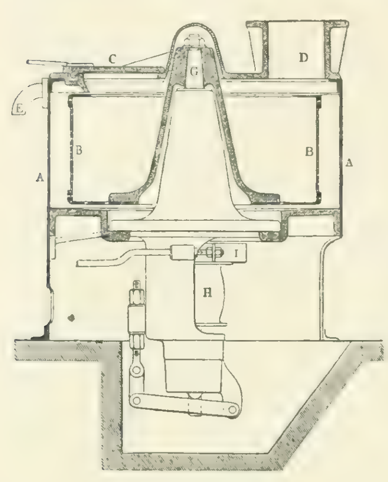


Fig. 103. Nitrircentrifuge.

Das nun folgende Trocknen der völlig reinen Schiesswolle ist der gefährlichste Theil der Fabrikation. Es geschah früher durch Dampfheizung, jetzt auf heissen eisernen Platten bei 40 bis 50° C.

Während des Trocknens wird Schiesswolle häufig elektrisch. Die meisten in Trockenhäusern ausbrechenden Feuer sind hierauf zurückzuführen.

Aus 100 Thln. trockener Baumwolle werden 171 bis 176 Thle. Schiesswolle (theoretisch 185) erhalten.

Zur Herstellung gekörnter Schiesswolle formt man aus dem in den Holländern erhaltenen Brei Platten, welche in kleine Körner zerschnitten werden. Dieselben werden zur besseren Konservirung kurze Zeit in Essigäther getaucht, wodurch sie eine harte Oberfläche erhalten (s. rauchloses Pulver). Gekörnte Schiesswolle wurde früher auch durch Behandeln der noch wasserhaltigen, mit einem Bindemittel versetzten Schiesswolle in einem schwingenden Gefässe dargestellt.

Die Schiesswolle kommt für militärische Zwecke meist im komprimirten Zustande zur Anwendung. Die ausgeschleuderte, noch feuchte Schiesswolle wird daher zuerst durch Hebelpressen, dann durch starke hydraulische Pressen unter 600 Atm. Druck in cylindrische oder prismatische Form gebracht.

Eine derartige hydraulische Presse, wie sie von Taylor & Challen in Birmingham für die königliche Pulverfabrik in Waltham-Abbey zum Pressen von Torpedokörpern geliefert wurde, ist in Fig. 104 abgebildet. Der Presskolben *A* wird seitlich an zwei Säulen *B* durch Klauen *a* gerade geführt. In halber Höhe zum Holme *F* ist die Form *C* angebracht, welche durch angeschraubte vier Arme *b* an den Säulen geführt ist und auf Wülsten *c* ruht, welche an die Säulen angeschmiedet sind. An dem Holme sind zwei Schienen *d* befestigt; auf diesen läuft

ein kleiner Wagen *e*, welcher das Presshaupt *D* trägt. Dieses besteht aus einem vollen Theile und aus einem offenen, welcher durch zwei an das Haupt angegossene Verlängerungen gebildet wird. *f* ist eine an dem offenen Theile befestigte Handhabe. Beim Pressen wird Presswasser durch *g* in den Cylinder *E* eingelassen. Der Kolben geht dadurch in die Höhe und presst die Masse gegen den vollen Theil des Hauptes. Nach erfolgter Pressung lässt man den Kolben herab und schiebt das Haupt zurück, so dass der offene Theil über die Form zu stehen kommt und dadurch als Ausdrückvorrichtung dient. Bei abermaliger Steigung des Kolbens wird sodann der fertige Körper herausgedrückt. Die Pressformen bestehen aus Gussstahl. Das Pressen der Schiesswollkörper erfolgt in abgeschlossenen Räumen, wobei der Arbeiter durch eine Steinwand etc. vor Explosionen geschützt ist. Die Maximalmenge, welche auf einmal gepresst wird, beträgt 1 kg. Dies entspricht einer zu pressenden Oberfläche von 200 qcm und einem in der Presse aufzuwendenden Gesammtdruck von 200 000 kg.

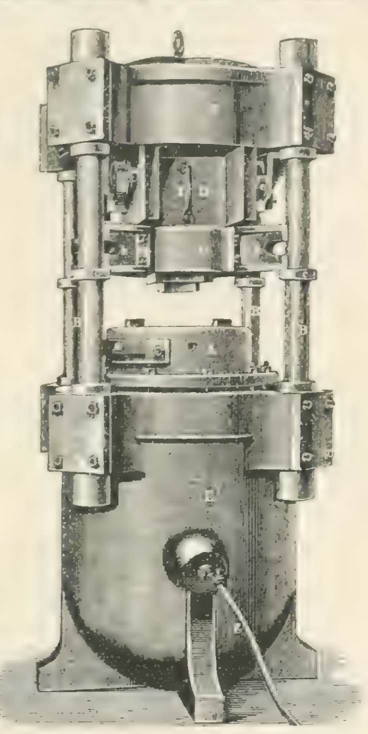


Fig. 104. Hydraulische Presse für Schiesswollkörper.

Die gepressten Schiesswollkörper, welche als Patronen, Scheiben, Kegel etc. zur Verwendung gelangen, müssen nach dem Verlassen der Form häufig noch bearbeitet werden, um sie für bestimmte Zwecke, wie z. B. für Ladungen von Seeminen, Torpedos etc., passend zu machen. Dies geschieht durch Abhobeln oder Abschaben, Abdrehen, Zersägen, wobei stets für Kühlung der Bearbeitungsfläche durch auftropfendes Wasser gesorgt werden muss. Häufig muss Schiesswolle gebohrt werden, wobei ebenfalls sorgfältige Kühlung stattzufinden hat. Die zu bearbeitenden Schiesswollkörper werden bei diesen Operationen stets in geeigneter Weise fest eingespannt. Für manche Zwecke, z. B. Patronen für die Ingenieurtruppen, werden die Schiesswollkörper mit Paraffin durchtränkt, um gegen äussere Einflüsse geschützt zu sein.

Eigenschaften. Die Schiesswolle hat, selbst unter dem Mikroskop, das Aussehen gewöhnlicher Baumwolle. Sie ist nur etwas weniger weiss als letztere, fühlt sich etwas härter an und knirscht beim Zusammendrücken. Beim Reiben wird sie stark elektrisch. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, schwerlöslich in reinem Aether und Aceton, löslich in Essigäther, Nitrobenzol. Sie widersteht Säuren und Alkalien; von konzentrirter Schwefelsäure wird sie nur langsam zersetzt, giebt beim Erhitzen mit Kalilauge Kaliumnitrat und gewöhnliche Baumwolle, und solche wird auch durch Einwirkung von Eisen und Essigsäure, durch Schwefelammon und Eisenchlorür aus Schiesswolle regenerirt.

Lose, trockene Schiesswolle explodirt durch Schlag oder Stoss mit harten Körpern, sowie beim Erhitzen auf gewisse Temperaturen. Die Explosion durch

Stoss erstreckt sich in der Regel nur über die getroffenen Theile, die nicht getroffenen fliegen unzersetzt umher. Beim Entzünden verpufft sie, ohne darunter liegendes Schiesspulver zu entzünden; zu Fäden versponnen brennt sie langsam ab, so dass sie für artilleristische Zwecke oder für Schnellzünder benutzt werden kann. Komprimirte und feuchte Schiesswolle brennt ganz langsam ab, ohne zu explodiren, ist gegen Schlag und Stoss ganz unempfindlich und kann nur durch die Explosion einer kleinen Menge trockener Schiesswolle, welche durch Knallquecksilber entzündet wird, zur Detonation gebracht werden. Die Zersetzung erfolgt etwa nach der Gleichung $2\,C_6H_7O_2(ONO_2)_3 = 5\,CO + 7\,CO_2 + 8\,H + 3\,H_2O + 6\,N$. Bei geringerem Druck, also bei geringerer Dichte der Schiesswolle nehmen CO und H_2O zu CO_2 und H ab, schliesslich treten auch Stickoxyde auf. Rauch und Rückstand entstehen nicht. 1 kg liefert 850 l Gase (kalt gemessen). Die Explosionsgase sind leicht entzündlich und brennen mit blauer Farbe. Wegen des CO-Gehaltes sind sie giftig, greifen auch die Augen stark an. Die Verbrennungstemperatur ist zu 6000° berechnet worden.

Nicht sehr sorgfältig dargestellte Präparate zersetzen sich bei längerem Liegen, besonders im Sonnenlicht, explodiren auch freiwillig. Die meisten der furchtbaren Explosionen von Schiesswollfabriken (Le Bouchet 1848, Simmering bei Wien 1862 etc.) dürften hierauf zurückzuführen sein.

Von hoher Wichtigkeit für die Schiesswollindustrie ist der Umstand, dass feuchte Schiesswolle, welche für sich nur schwer entzündbar ist, unempfindlich für die heftigsten Stösse ist und nur durch geeignete Zündvorrichtungen detonirt werden kann. Sie ist sonach ein Stoff, welcher nur in den Händen der damit Vertrauten und sich im Besitz der nöthigen Zündmittel befindenden Leute ein Sprengstoff zu nennen ist. Nasse Schiesswolle ist daher in Bezug auf Transport, Aufbewahrung und Handhabung unbedingt gefahrlos. Ebenso bietet die trockene, gekörnte, durch Eintauchen in Essigäther mit einer festen Schicht versehene Schiesswolle völlige Sicherheit[1]). Die Firma Wolff & Co. verpackt Schiesswolle in hölzernen Kisten mit darin befindlichen Kisten aus Zinkblech. Letztere sind luftdicht und verhindern das Verdunsten des Wassers bei nasser oder das Eintreten von Feuchtigkeit bei trockener Schiesswolle. Auf der oberen Seite befindet sich eine Oeffnung, die mit einem Deckel verschlossen ist und zum Füllen und Entleeren dient. In dieser Verpackung wird die Schiesswolle transportirt und aufbewahrt, bis sie gebraucht wird. Als Magazine eignen sich am besten einfache, leichte, oberirdisch gebaute, nicht feuchte Häuser, welche in der Regel nicht näher als 150 m an Ortschaften herangelegt werden. Jeder Wall um das Magazin ist überflüssig, im Falle einer Explosion sogar schädlich, da er die Kraft derselben zusammenhalten und dadurch verstärken würde.

Die Anwendung der Schiesswolle ist in neuerer Zeit eine sehr verbreitete geworden. Im Torpedowesen hat die komprimirte Schiesswolle alle anderen Sprengstoffe verdrängt. Ferner findet sie als Füllmaterial für Sprenggranaten vielfache Anwendung. Die Granaten werden mit nasser gekörnter Schiesswolle gefüllt und mit flüssigem Paraffin und Carnaubawachs ausgegossen, wodurch die Körner unter sich und mit der Granatenwandung fest verbunden werden. Die Zündung besteht, wenn Kopfzündung, in der Regel aus einem Perkussionszünder mit Sicherheitsvorrichtung und Zündpille, der Sprengkapsel und Zündpatrone aus trockener Schiesswolle. Granaten mit Bodenzündung erfordern eine andere Konstruktion (v. Förster, Die Schiesswolle, 1888). Statt gekörnter Schiesswolle werden die Granaten auch mit Scheiben aus Schiesswolle gefüllt. Schiesswollgranaten lassen sich ohne Gefahr aus Mörsern verschiessen und haben eine furchtbare Wirkung. Für die Sprengarbeit in Bergwerken etc. kommt Schiesswolle in Patronen mit Zündkanal zur Anwendung. Solche Bergwerkspatronen sind gewöhnlich mit Nitraten versetzt: Tonite der Cotton powder Company: 52,5 Schiesswolle, 47,5 Barytsalpeter. Potentite enthält Schiesswolle und Kalisalpeter.

Mit der Schiesswolle hat Abel schöne pyrotechnische Effekte erzielt, indem er sie mit Lösungen von Salzen tränkt, die die Flamme färben.

Die Schiesswolle wird schliesslich auch zum Filtriren von Säuren und Alkalien, von $KMnO_4$, als Isolirungsmittel bei elektrischen Versuchen, mit $KMnO_4$ getränkt als Verbandmittel für übelriechende Wunden verwendet.

Ihre Hauptverwendung findet sie jetzt im rauchlosen Pulver.

---

[1]) Lenck schlug vor, zur Erhöhung der Haltbarkeit die Schiesswolle mit Wasserglas zu imprägniren; nach Anderen leistet Paraffin gute Dienste, am besten hat sich aber das Durchtränken mit Wasser bewährt.

Prüfung. Die chemische Stabilität der Explosivstoffe, besonders der Schiesswolle und des Nitroglycerins wird nach Hess in folgendem Apparate (Fig. 105) geprüft: In einem doppelten Wärmekasten *W*, dessen Wände mit Wasser gefüllt sind, werden die zu untersuchenden Sprengstoffe in schlecht leitenden Gefässen *P* aufgestellt. Sowohl die Temperatur des Kastens als die der Gefässe kann durch Thermometer *t* abgelesen weden. Durch eine Gasflamme *B* wird das Wasser des Kastens auf ca. 70° C. erwärmt. Findet eine Zersetzung statt, so steigt die Temperatur in den Explosivstoffproben. Um die Beobachtung gefahrlos anzustellen, kann sie vermittelst Fernrohres erfolgen. *R* ist ein Regulator.

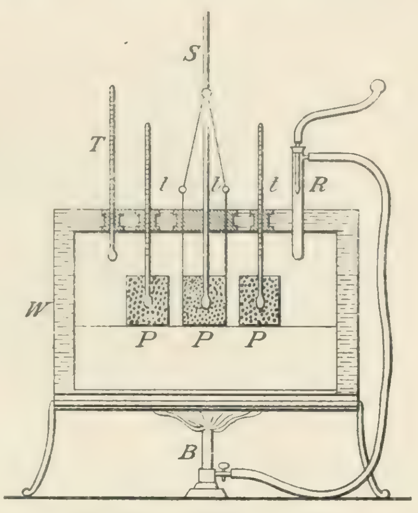


Fig. 105. Apparat von Hess.

Die Schiesswolle enthält zuweilen etwas unveränderte Cellulose und Dinitrocellulose. Behandelt man mit alkoholischem Aether, so löst sich letztere auf und bleibt beim Austrocknen des Filtrats als Häutchen zurück. Unveränderte Cellulose ist nur schwierig nachzuweisen. Da Tri- und Dinitrocellulose durch alkalische Zinnoxydullösung zu Cellulose reduzirt werden, könnte auf diese Weise eine indirekte Bestimmung erfolgen. — Nach denselben Methoden wie beim Nitroglycerin bestimmt man den Stickstoff der Schiesswolle. Zur direkten Ermittelung der Salpetersäure empfiehlt Lunge die Anwendung seines Nitrometers, nachdem die Schiesswolle durch Stehenlasssen mit konzentrirter Schwefelsäure in Lösung gebracht worden.

Durch Ausziehen mit Wasser ist ein Zusatz von Nitraten, Chloraten, Wasserglas u. dergl. nachzuweisen.

Anhang: Collodiumwolle.

Die Dinitrocellulose erhält man (nach Mann, Liebig's Jahresber. 6. 548) durch Eintragen von Baumwolle in eine Mischung von 20 Thln. gepulvertem Salpeter mit 31 Thln. konzentrirter Schwefelsäure. Das Ganze wird gut durchgearbeitet und 24 Stunden lang bei 28 bis 30° C. stehen gelassen. Darauf wird so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis die feuchte Dinitrocellulose nicht mehr sauer reagirt. Zuletzt wird mit kochendem Wasser behandelt. Viele im Grossen ausgeführte Versuche haben ergeben, dass schon nach 5 bis 7 Minuten die Nitrirung vor sich gegangen, doch soll durch längere Einwirkung ein besseres Produkt erhalten werden, wenn die Temperatur 30° nicht übersteigt. Nach F. Luchs (Dingl. **166**. 63) taucht man 1 kg Baumwolle in ein Gemenge von 20 kg Schwefelsäure und 9 kg Kalisalpeter und lässt darin liegen, bis eine herausgenommene Probe, rasch mit Wasser ausgewaschen, gedrückt, mit Alkohol übergossen und wieder ausgedrückt, sich leicht und vollständig in einer Mischung von 2 Aether und 1 Alkohol löst. Die ganze Masse wird dann mit Wasser gewaschen, gepresst, mit Alkohol 24 Stunden stehen gelassen und abgepresst.

Statt Salpeter und Schwefelsäure wird auch Salpetersäure (1,424) und Schwefelsäure (1,833) im Verhältniss von 89 : 104 als Nitrirgemisch verwendet, die Temperatur darf dann nicht über 8° steigen. Um Collodium herzustellen, wird die Dinitrocellulose in einem Gemisch von 2 bis

3 Thln. Alkohol und 15 bis 20 Thln. Aether gelöst. Diese Lösung ist eine fast farblose, dicke Flüssigkeit, welche, auf eine Fläche ausgegossen, unter Zurücklassung eines feinen Häutchens rasch verdunstet.

Das Collodium findet seine Hauptanwendung (namentlich früher) in der Photographie, ferner in der Chirurgie. Die Collodiumwolle dient zur Darstellung von Sprenggelatine und Celluloid.

Celloidin erhält man durch Fällen der Collodiumlösung mit Wasser. Es ist ganz reine Nitrocellulose, da die bräunlichen schmierigen und bitter schmeckenden Substanzen gelöst bleiben.

Celloidinpapier dient zu photographischen Zwecken.

Celluloid ist eine unter Druck verdichtete Mischung von Kampfer mit Nitrocellulose, die hauptsächlich aus Dinitrocellulose besteht. Die Nitrocellulose wird im Holländer gemahlen, entwässert und mit 40 bis 50% Kampfer, nach Bedürfniss auch mit Farbstoff oder zur Modificirung gewisser Eigenschaften mit anderen Substanzen durch Walzen innig gemischt, hydraulisch gepresst und unter starkem Druck auf 60 bis 130° erhitzt. Nach mehrstündigem Pressen wird das Produkt zum Trocknen in einen luftleeren Raum gebracht, in welchem sich noch geschmolzenes Chlorcalcium befindet. Nach einem anderen Verfahren übergiesst man die trockene Nitrocellulose mit Aether oder Methylalkohol, mischt mit dem Kampfer, bearbeitet die Masse, bis sie plastisch ist und walzt sie zu Platten aus, die an der Luft erhärten und schliesslich zwischen Zink- und erwärmten Eisenplatten in hydraulischen Pressen einem starken Druck ausgesetzt werden.

Das Celluloid ist hornartig, durchscheinend, geruchlos, hart, elastisch, schwer zerbrechlich, lässt sich durch Druck in der Wärme schweissen, zu Blättchen von 0,5 mm Dicke auswalzen und auf Holz und Stein aufleimen.

Es ist unlöslich in Wasser, wird bei 125° plastisch, ist leicht entzündlich und verbrennt mit russender Flamme unter Kampfergeruch. Bei Erhitzen auf 140° zersetzt es sich plötzlich, ohne aber zu explodiren.

Es findet Anwendung zur Bereitung von Schmucksachen, Kämmen, Schirm- und Messergriffen, chirurgischen Instrumenten, künstlichen Gebissen, Buchdruckerwalzen, zur Imitation von Korallen, Bernstein, Schildpatt, Spielsachen und Galanteriewaaren verschiedenster Art.

Sonstige Nitropräparate.

Viele organische Substanzen, wie Stärke, Zucker, Holz, Papier, Stroh, Melasse, ferner Naphtalin, Phenol etc., eignen sich ebenfalls zur Herstellung wirksamer Sprengstoffe. Von grösserer Bedeutung sind Nitrostärke und Trinitrophenol (Pikrinsäure).

Nitrostärke, welche ein gutes rauchloses Pulver geben soll, wird aus bei 100° getrockneter und gemahlener Kartoffelstärke durch Behandeln mit Salpetersäure von 1,5 erhalten, wenn die Salpetersäurestärkelösung in eine Mischung von Salpeterschwefelsäure (Abfallsäuren der Nitroglycerinfabrikation) eingetragen wird. Die Nitrostärke fällt als feines Mehl aus, welches durch Schiesswolle filtrirt, abgepresst und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen wird. Nach weiterer Behandlung mit 5%iger Sodalösung wird sie im Kollergang gemahlen.

Der so erhaltene Brei wird ausgeschleudert, gewaschen und mit Anilinlösung getränkt, um die Nitrostärke zu stabilisiren. Das Produkt enthält ungefähr 33% Wasser und 1% Anilin. Nitrostärke ist leicht löslich in Nitroglycerin und ähnlichen Flüssigkeiten.

Andere hierher gehörige Sprengstoffe sind:

Sprengstoffe verschiedener Herkunft.

Pyropapier. Aus Papier erzeugte Nitrocellulose.

Paleïne. Nitrirtes Stroh.

Vixorit. Nitrirter Zucker, Knallzucker.

Schultze's Pulver und Bautzener Sprengpulver. Bestehen aus nitrirtem Holz und Salpeter.

Nitromannit.

Ammonit (Favier's Explosiv). 88 NH_4NO_3, 12 Dinitronaphtalin Kommt als gepresster Hohlcylinder, der mit losem Pulver gleicher Zusammensetzung gefüllt ist, zur Verwendung.

Bellit. 2 NH_4NO_3, 1 Metadinitrobenzol werden gemischt und in Patronen gepresst.

Hellhoffit. Gemisch von Nitrobenzol mit Salpetersäure, durch Kieselguhr aufgesaugt.

Panclastit. Fulgurit. Gemische von Schwefelkohlenstoff und flüssiger Untersalpetersäure, durch Kieselguhr aufgesaugt.

Knallanilin. Chromsaures Diazobenzol.

Kinetit. Gelatine aus Nitrobenzol und Collodiumwolle, welcher $KClO_3$, KNO_3, NH_4NO_3 und Sb_2S_3 zugesetzt werden.

Securit. NH_4NO_3 und Dinitrobenzol.

Roburit. NH_4NO_3 und Dinitrobenzol mit Bellit gemischt und gepresst.

Sprengel's flüssige Explosivstoffe, Gemische von Nitrobenzol mit Salpetersäure, Pikrinsäure mit Salpetersäure, ebenso wie desselben neutrale Explosivstoffe, Kaliumchlorat, mit Kohlenwasserstoffen getränkt, haben wegen ihrer schwierigen Handhabung keinen Eingang in die Sprengtechnik finden können.

Ausser den hier genannten Sprengstoffen sind noch eine grosse Anzahl ähnlicher Mischungen patentirt worden.

Pikrinsäure und Pikrate.

Pikrinsäure, Trinitrophenol = $C_6H_2OH(NO_2)_3$, wird erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol oder auf sulfophenolsaures Natron.

Die zu verwendende gereinigte Karbolsäure, welche in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt, muss bei + 40° C. im Mittel schmelzen. Sie wird durch Dampf in thönernen, birnenförmigen Retorten, von denen mehrere zu einem System verbunden sind, geschmolzen, und das Säuregemisch (Salpeterschwefelsäure) in bestimmtem, von jeder Fabrik als Geheimniss betrachtetem Verhältniss zugesetzt. Hiedurch entsteht eine klumpenförmige Masse, rohe Pikrinsäure. Dieselbe wird geschmolzen, in grosse mit Wasser gefüllte Bottiche fliessen gelassen und unter beständiger Erneuerung des Wassers gründlich ausgewaschen. Darauf

wird das Wasser abgelassen, die Pikrinsäure ausgeschleudert, nochmals geschmolzen und durch Rinnen in Botticbe mit kaltem Wasser geleitet. In Folge der plötzlichen Abkühlung krystallisirt sie hierin in gelben glänzenden Blättern, die um so grösser sind, je höher der Wärmegrad der geschmolzenen Pikrinsäure war. Das Wasser wird dann wieder abgelassen, die Pikrinsäure ausgeschleudert, auf Leinewand oder Glastafeln ausgebreitet und durch Dampf oder warme Luft bei 40 bis 60° C. völlig getrocknet.

Eigenschaften. Die Pikrinsäure krystallisirt in goldgelben Blättchen, ist äusserst bitter, brennt, angezündet, ohne zu explodiren, kann aber explodiren, wenn der Dampf überhitzt wird. Durch Knallquecksilber wird sie auch im Freien nicht zur Explosion gebracht, wohl aber im geschlossenen Raume.

Das Melinit Turpin's ist geschmolzene oder verdichtete pulverisirte Pikrinsäure, welche als Füllmaterial für Granaten (Granatfüllung C/88) ausserordentliche Wirkungen hervorbringt. Die Zündvorrichtung ist ähnlich der der Schiesswollgranaten (vergl. Prometheus, Illustr. Wochenschrift von Dr. O. N. Witt, Nr. 118 und 119). Die reine Pikrinsäure wird bei 130 bis 145° in dem inneren von zwei ineinander stehenden Kesseln, deren Zwischenwände mit Glycerin, Oel oder dergl. gefüllt sind, geschmolzen. Die flüssige Pikrinsäure wird durch einen in das Mundloch der Granate einzuschraubenden Trichter, dessen Hals der Zündkapsel entspricht, eingegossen.

Als Melinit (Lydit, Ecrasit) kommt auch Ammoniumpikrat, ferner Trinitrokresol und dessen Ammonsalz in den Handel.

Von Wichtigkeit sind ferner das Kalium- und Ammoniumsalz der Pikrinsäure, welche die Grundlage der Pikratpulver bilden. Sie krystallisiren in gelben Nadeln und sind äusserst explosiv. Durch vorsichtiges Erhitzen auf 310° erfolgt bei beiden heftige Detonation, ebenso durch starken Schlag. Die Pikratpulver sind Gemenge von Pikraten mit Salpeter und ähnlichen sauerstoffabgebenden Körpern.

Designolle's Pulver besteht aus pikrinsaurem Kali, Kalisalpeter und Kohle für Schiesszwecke, zu Sprengzwecken enthält es nur Pikrat und Salpeter. Die Fabrikation geschieht in Le Bouchet folgendermassen: Die Bestandtheile werden mit 6 bis 14% Wasser befeuchtet, in Stampfmühlen 3 bis 6 Stunden lang zerkleinert und gemischt, der Satz sodann hydraulisch gepresst, gekörnt, durch Sieben sortirt, polirt und getrocknet. 60 g des Pulvers sollen 350 g Schwarzpulver in ihrer Wirkung gleichkommen. Die Pikratsprengpulver wurden bei der französischen Marine zur Ladung von Torpedos und Hohlgeschossen eingeführt.

Brugère's Pulver aus 54 Ammoniumpikrat und 46 Kalisalpeter hat ebenfalls in Frankreich, zuletzt beim Lebelgewehr, Verwendung gefunden. Seiner chemischen Unbeständigkeit wegen musste es wieder aufgegeben werden.

Trinitrokresol $C_7H_4(NO_2)_3OH$ ist der Pikrinsäure ähnlich und wird auf gleiche Weise erzeugt. Gegenwärtig wird es in Frankreich und anderwärts als Cresylite zur Füllung von Sprenggeschossen und Granaten verwendet.

Ecrasit, das Ammoniumsalz des Trinitrokresols, wird in Oesterreich als Armeesprengstoff verwendet.

Der Pikrinsäure und ihren Verwandten steht nach Abel und Guttmann noch eine grosse Zukunft im Kriegswesen bevor.

Knallquecksilber.

Es wurde 1799 von Howard entdeckt. Liebig und Gay-Lussac erforschten seine Zusammensetzung. Nach Kekulé ist es das Quecksilbersalz des Nitroacetonitrils (CH_2NO_2CN), nach Steiner u. A. eines Glyoximderivats der Formel

$$\begin{array}{l} C=NOH \\ \| \\ C=NOH. \end{array}$$

Zur Darstellung löst man 1 Thl. Quecksilber, im Grossen meist 1 kg, in 5 Thln. Salpetersäure (1,33) bei gelinder Wärme und setzt darauf noch 5 Thle. Salpetersäure hinzu. Diese Operation muss in einem durch Glasscheiben luftdicht geschlossenen Raum vorgenommen werden, von welchem aus die sich entwickelnden, giftigen Dämpfe direkt zum Kamin geführt werden. Man kann die Dämpfe auch in einen Behälter mit Kalkmilch leiten. Die Arbeiter sind mit Respiratoren versehen und müssen, um Quecksilbervergiftungen vorzubeugen, mindestens alle 14 Tage wechseln.

Die auf 25 bis 30° abgekühlte Lösung wird in einen Ballon gebracht und die nöthige Menge Alkohol (bei 50 g Hg z. B. 550 g Alkohol), ebenfalls auf 25 bis 30° gebracht, zugegeben. Man trägt zuerst nur die Hälfte des Alkohols ein, wodurch eine stürmische Reaktion entfesselt wird; sobald die Flüssigkeit aus Hellgelb in Rothbraun überzugehen beginnt, muss sofort weiterer Alkohol nachgegossen werden. Die Energie, mit der die Reaktion verläuft, hängt wesentlich von der Anfangstemperatur der beiden Ingredienzien, in geringerem Maasse auch von der Lufttemperatur ab. Die zweite Hälfte des Alkohols wird je nach der Heftigkeit dieser Reaktion schnell oder langsam zugegeben. Ein allzu schnelles Zugiessen verhindert die Oxydation, es findet dann Abscheidung von metallischem Quecksilber statt. Die weissen Dämpfe werden in gekühlten Flaschen oder Kondensationsthürmen verdichtet, um einen Theil des Alkohols wiederzugewinnen. Wenn die Farbe der Dämpfe zuletzt in Rothbraun übergeht, ist der Prozess beendigt, man unterbricht dann die Reaktion durch Eingiessen von Wasser. Das Knallquecksilber hat sich auf dem Boden des Gefässes in kleinen weissen bis schwach grau gefärbten Nadeln abgeschieden. Aus 100 Hg erhält man 120 bis 130 Knallquecksilber (theoretisch 142). Die darüber stehende Säureflüssigkeit wird nach dem Erkalten abgezogen, das Knallquecksilber sorgfältig durch Auswaschen mit Wasser entsäuert und gereinigt. Es wird dann in verschlossenen steinernen oder hölzernen Gefässen unter Wasser aufbewahrt und ist in diesem Zustande völlig gefahrlos.

Eigenschaften. Knallquecksilber krystallisirt in weissen Nadeln, in kaltem Wasser ist es fast unlöslich. Es besitzt eine äusserst heftige Explosionsfähigkeit. Durch mässigen Schlag, Reibung explodirt es unter Lichterscheinung. Je grösser die Krystalle, desto leichter sollen sie explodiren. Durch Erhitzen auf 187° explodirt es ebenfalls. Bei Wassergehalt von 5 bis 30% detoniren nur die vom Schlage direkt getroffenen Theilchen. Die Explosionsgase bestehen aus Stickstoff, Kohlenoxyd und Quecksilberdampf.

Das Knallquecksilber dient zum Füllen der Zündhütchen, aber niemals in reinem Zustande, stets gemischt mit Salpeter und Schwefel, Chloraten, Schiesspulver. 100 Thle. Knallquecksilber werden z. B. auf polirten Marmortafeln mit Walzen aus Buchsbaumholz mit 30 Thln. Wasser sehr vorsichtig zu einem Brei verrieben und 50 Thle. KNO_3 oder 62,5 $KNO_3 + 29\ S$ zugemengt.

In Woolwich wird diese Operation, um die Reibung zu vermindern, in einem Seidenbeutel vorgenommen, in welchem diagonal Gummischeibchen perlschnurartig angebracht sind. An den Boden des Beutels ist eine Schnur befestigt, welche durch einen Hebel hinter einem eisernen Schirm bewegt wird, wodurch das Knallquecksilber mit den Zusätzen zwischen den Scheibchen auf- und abgeworfen wird. — Das Gemisch wird auf Papierunterlagen durch einen erwärmten Luftstrom getrocknet und vermittelst Haarsieben gekörnt. Die Trockenräume sollen mit Rosshaar- oder Gummidecken auf dem Fussboden belegt sein. Darauf werden die Zündhütchen, welche aus dünn gewalztem Kupferblech gefertigt sind, mittelst sorgfältig erdachter Maschinen, welche Reibung und Ueberladung verhindern, gefüllt. Aus 1 kg Quecksilber, in Knallquecksilber verwandelt, können 40000 Zündhütchen für Militärgewehre, 57000 für Jagdflinten angefertigt werden.

Wegen der ausserordentlichen Gefährlichkeit dieser Fabrikation müssen in den Zündhütchenfabriken gehörige Vorrichtungen gegen Reibung und Schlag getroffen werden; solche sind Verwendung von Haardecken und Filzschuhen, häufiges Waschen und Abstäuben der Fussböden und Decken, Vermeidung von Verschüttung des Materials etc. Auch ist wegen der Giftigkeit des Knallquecksilbers für gute Ventilation zu sorgen.

Knallsilber und Knallgold werden auf ähnliche Weise dargestellt. Ersteres, welches man leicht durch Einwirkung von Alkohol auf Silbernitratlösung erhält, wird zum Füllen von Knallerbsen und bei Knallbonbons verwendet.

Berthollet's Knallsilber, durch Behandeln von frisch gefälltem Silberoxyd mit konzentrirter Ammoniakflüssigkeit zu erhalten, ist zu explosiv, um Anwendung in der Sprengtechnik finden zu können.

Die Stickstoffwasserstoffsäure, resp. deren Salze (AgN_3), welche eine enorme Explosionsfähigkeit besitzen, dürfte aus dem gleichen Grunde wenig Aussicht auf Verwendung haben.

Rauchloses Pulver.

Denselben Erwägungen, welche zur Einführung der grobkörnigen, gepressten Pulversorten für Geschütze führten, verdankt auch das rauchlose Pulver seine Entstehung. Die Fortschritte der Kriegskunst erforderten ein Gewehrpulver, welches das Schwarzpulver an Triebkraft übertraf. Mit der Einführung der Mehrladegewehre trat einerseits das Bedürfniss hervor, dem gesteigerten Munitionsverbrauch entsprechend die Munitionsausrüstung der Soldaten zu erhöhen. Andererseits sollten aber dadurch keine Nachtheile, also weder eine grössere Belastung des Mannes noch eine Erschwerung des Munitionsersatzes durch Vermehrung der Fahrzeuge verursacht werden. Dies war aber nur durch Verkleinerung des Kalibers und der dadurch bedingten kleineren Patronen möglich. Bei der Einführung des kleinen Kalibers wurde noch angestrebt, dass die lebendige Kraft des Geschosses keine Einbusse erlitte, vielmehr gesteigert würde — das neue Pulver musste also eine grössere Kraftäusserung besitzen —, die Flugbahn sollte möglichst

gestreckt und die Schussweite möglichst gross sein, die Trefffähigkeit sollte gesteigert werden. Derartige Leistungen waren mit dem Schwarzpulver nur unter Verwendung einer unverhältnissmässig grossen Ladung und auch dann nur unvollkommen zu erreichen. Zugleich galt es, den störenden Rauch des alten Pulvers möglichst zu beseitigen.

Die Versuche, Schiesspulver aus Nitrokörpern herzustellen, datiren seit mehr als 30 Jahren. 1864 erschien Schulze's Pulver, welches heute noch in England als Jagdpulver verwendet wird. Es folgten 1882 Reid's E.C.-Pulver aus gekörnter Schiesswolle, die mit Aetheralkohol behandelt wurde, Indson und Borland's I.B.-Pulver aus Schiesswolle und Kampfer. Zu gleicher Zeit fabrizirten Wolff & Co. in Walsrode Granatenfüllung aus Schiesswolle, bis Vieille 1886 den Anstoss zur Herstellung des besonders von Nobel und Abel vervollkommneten „rauchlosen Pulvers“ gab.

Den Uebergang von Schwarzpulver zu den rauchschwachen Pulversorten mit den angegebenen Eigenschaften bildete Krupp's grobkörniges, braunes Pulver C/86 für kleinere Geschütze, welches bei gesteigerter Wirkung nur wenig leicht zu beseitigenden Rückstand und einen dünnen, schnell verfliegenden Rauch erzeugte. Die Zusammensetzung wurde geheim gehalten. 1887 lieferten die Hamburg-Rottweiler Pulverfabriken ein braunes Gewehrpulver von schwacher Rauchentwickelung, welches für das deutsche Gewehr angenommen, aber bald durch die Erfindung des rauchlosen Pulvers von Vieille wieder verdrängt wurde.

Für Kriegszwecke wird jetzt fast ausschliesslich rauchloses Pulver hergestellt, welches eine grosse, ziemlich plötzliche Umwälzung in der Pulverfabrikation für militärische Zwecke hervorgebracht hat. Nur das prismatische Pulver für Geschütze findet noch seine alte Anwendung.

Darstellung. Die Einzelheiten der Fabrikation des rauchlosen, aus Schiesswolle hergestellten Blättchenpulvers weichen zwar in den verschiedenen Staats- und Privatfabriken von einander ab, der Grundgedanke ist jedoch überall derselbe. Möglichst vollkommen nitrirte Schiessbaumwolle wird in Holländern gemahlen, ausgewaschen und in Essigäther oder in Mischungen gelöst, deren wesentlichster Bestandtheil Essigäther ist. Neuerdings soll Aceton bevorzugt werden. Die Schiesswolle nimmt hiebei die Beschaffenheit einer gelatineartigen Masse an. Dieselbe wird in Knetmaschinen innig durch einander gemengt.

Eine solche Maschine (Fig. 106) besteht im Prinzip aus einem Troge, dessen oberer Theil kastenförmig gestaltet ist, während der untere aus zwei neben einander liegenden Halbcylindern besteht, so dass an deren Berührungsstelle eine am Boden des Troges befindliche Schneide entsteht. Im Troge bewegen sich zwei Knetflügel oder zwei Wellen, deren jede vier in der Richtung einer Helikoïde gedrehte Rührarme trägt. Bei Umdrehung der Wellen nehmen die Knetflügel einzelne Parthien des Teiges auf, pressen sie gegen einander und gegen die Schneide und schieben sie über die Cylinderfläche vor sich her. Beide Rührflügel werden durch Zahnräder bewegt und zwar so, dass der eine die doppelte Geschwindigkeit erhält, als der andere, wodurch ein innigeres Durchkneten stattfindet. Sehr beliebt sind auch die Knetmaschinen von Werner & Pfleiderer. Nach beendigter Operation gelangt die Masse in ein Walzwerk und wird hier unter mit Dampf geheizten Kalanderwalzen zu dünnen, durchscheinenden Platten ausgewalzt und getrocknet. Hieraus wird das Pulver in Form viereckiger Blättchen oder linsenartiger Körner ausgeschnitten. Durch einen nochmaligen Trockenprozess wird das Lösungsmittel fast vollkommen entfernt, so dass das fertige Pulver kaum noch danach riecht. Die beim Schneiden rauh gebliebenen Kanten der Körner werden durch Rolliren mit Graphit abgeschliffen, damit eine zu rasche Fortpflanzung der Entzündung von

Korn zu Korn vermieden wird. Je nach der Bestimmung des Pulvers werden die Platten und die daraus zu schneidenden Blättchen oder Körner verschieden dick und gross angefertigt. In Preussen pflegt man die Platten für das kleinkalibrige Infanteriegewehr 0,3 mm, die für Geschütze von 0,7 mm an aufwärts stark zu machen, die Seitenlänge der Blättchen beträgt 1,3 mm resp. 3 mm und darüber.

Eigenschaften. Durch eine offene Flamme entzündet, brennt Blättchenpulver rasch, aber ruhig ab. Im fest eingeschlossenen Raum durch schwachen Feuerstrahl entzündet, verbrennt es unregelmässig und unvollständig, mit starkem Feuerstrahl entzündet dagegen gleichmässig und vollständig mit kaum bemerkbarer Rauchentwickelung. Die Verbrennung geht verhältnissmässig langsam vor sich, und die in den einzelnen Zeitabschnitten entwickelten Gasmengen sind so gross, dass die Spannung der Gase sich fortgesetzt steigert, auch wenn durch die

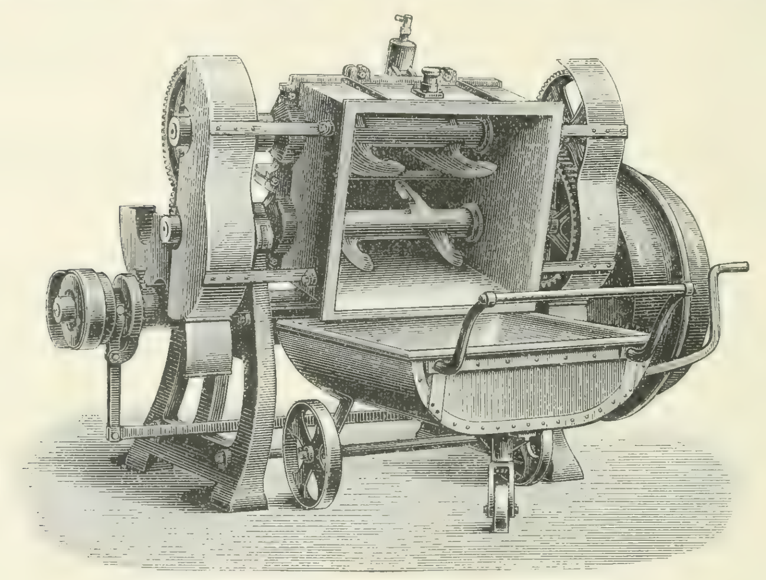


Fig. 106. Knetmaschine zur Darstellung von Blättchenpulver.

Vorwärtsbewegung des Geschosses sich der Verbrennungsraum vergrössert. Dadurch wird die Wirkung des Pulvers mehr schiebend, also nachhaltiger auf das Geschoss und weniger anstrengend auf das Rohr.

Das zu Spandau gefertigte Platzpatronenpulver enthält dieselben Bestandtheile wie Blättchenpulver, es ist jedoch nicht so vollständig gelöst und weniger stark gepresst. Es hat eine weisse Farbe, sieht der trockenen Schiesswolle ähnlich und ist sehr feinkörnig (0,05 bis 0,50 mm). Die Verbrennung ist in Folge der geringen Auflösung und Pressung, sowie der kleinen Körnung schneller und vollständiger. Die Entzündlichkeit ist erhöht. Es findet Verwendung zu Manöverkartuschen der Feldartillerie und zu Platzpatronen.

Gekörntes Pulver von Wolff & Co. in Walsrode, welches besonders zu Jagdzwecken dient, wird bereitet, indem die Nitrocellulose mit Essigäther gemischt und in der Knetmaschine bis zur völligen Auflösung behandelt wird. Hierauf wird zur Masse der 4. Thl. Wasser

von 60° gegeben, in der Knetmaschine weiter gearbeitet und Dampf eingeleitet, wodurch die Gelatine in wenigen Minuten in feine Körner verwandelt wird. Dieselben werden sodann in einem besonderen Gefässe mit kochendem Wasser bis zur Vertreibung des Essigäthers behandelt. Darauf werden die Körner durch Abpressen, Ausschleudern und Trocknen vom Wasser befreit und dann, wie gewöhnlich, gesiebt und klassirt.

Das rauchlose Würfelpulver Nobel's, Ballistit, bezeichnet einen weiteren Fortschritt. Er nimmt Sprenggelatine als Grundlage. Bei einer Temperatur von 6 bis 8° C. wird Collodiumwolle mit Nitroglycerin im Vakuum zusammengebracht. Die Poren der Collodiumwolle füllen sich mit dem Nitroglycerin. In einer Presse oder Centrifuge wird das überschüssige Nitroglycerin entfernt. Darauf erwärmt man das Gemisch auf 60 bis 90°, wodurch die Auflösung oder Gelatinirung eintritt, welche schliesslich zur Vermeidung einer Explosion unter heissem Wasser beendigt wird. Unter Innehaltung des hohen Wärmegrades wird in Pressen das Wasser entfernt und die Masse zu papierdünnen Blättern ausgewalzt. Aus einer Anzahl über einander gelegter Blätter stellt man dann zwischen erwärmten Walzen Platten von solcher Dicke her, als die würfelförmigen Pulverkörner Seitenlänge haben sollen. Aus den Platten werden Streifen, aus diesen Würfel geschnitten. Bis jetzt sind in den Köln-Rottweiler Fabriken Würfel von 9,5 bis 20 mm Seitenlänge gefertigt worden.

Eigenschaften. Das rauchlose Pulver Nobel's stellt scharfkantige, hornartige, gelblichbraune Würfel dar, welche sich mit dem Messer zerschneiden lassen, spez. Gew. = 1,6. Bei den Schiessversuchen mit diesem Würfelpulver ergab sich, dass durch die Körnergrösse die Ladung geregelt werden kann, so dass bei relativ kleinstem Gasdruck die grösste Anfangsgeschwindigkeit erzielt wird. Die Würfel brennen an allen Flächen gleichmässig ab, so dass ein kleiner Würfel übrig bleibt, wenn die Körner zu gross waren. Misst man diesen Rest, so kann man die Körnergrösse, welche dem Ladungsverhältniss enstpricht, bestimmen. An freier Luft angezündet, brennt es langsam ab, ebenso im Gewehrlaufe bis zu schwachem Druck. Die grosse Ueberlegenheit über das Schwarzpulver besteht ebenfalls in der grösseren Energie, indem sie anfangs langsam verbrennen, später rasch viel Gase liefern. Die volle Gasentwickelung findet erst statt, wenn das Geschoss sich der Rohrmündung bereits genähert hat.

Die Zersetzungsprodukte des Nobel'schen Pulvers bestehen aus CO, CO_2, H_2O und N, so dass es in der That rauchlos ist. Nur der Wasserdampf ist kurze Zeit vor der Rohrmündung sichtbar, wird aber schnell absorbirt. Das rauchlose Würfelpulver ist gegen Feuchtigkeit unempfindlich, auch durch Erwärmen auf 50° C. wird es nicht verändert. Es ist als rauchloses Pulver C/89 für Geschütze jetzt allgemein eingeführt.

Das rauchlose Pulver Italiens, Ballistit, ist dem deutschen Würfelpulver C 89 in Bestandtheilen und Herstellungsweise ähnlich. Zu den Geschützladungen wird es, wie der englische Cordit, in Fadenform verwendet: Filit. Die Fäden sind von quadratischem Querschnitt, dessen Seitenlänge um so grösser ist, je grösseres Gewicht die Geschützladung besitzt. Der Filit für die italienischen Feldkanonen ist 1 mm, für die 7-cm-Gebirgskanonen 0,5 mm dick. Jede Kartusche besteht aus einem Bündel Filit von bestimmter Länge, welches an seinem Ende durch eine übergestreifte Kappe aus Ballistit zusammengehalten wird. Der Ballistit wird zu diesem Zwecke zu Platten von Papierdicke ausgewalzt.

Das rauchschwache Pulver der englischen Armee und Marine, der

von Abel & Durard eingeführte Cordit, unterscheidet sich vom Würfelpulver C/89 dadurch, dass nicht Collodiumwolle, sondern in Essigäther oder Aceton gelöste Schiesswolle mit Nitroglycerin gemischt ist. Um es explosionsträger zu machen, wird eine gewisse Menge Graphit, Tannin, Cellulose u. a. zugesetzt. Sowohl Nitroglycerin wie Schiesswolle können zu gleichen Theilen gemischt und $^1/_6$ Aceton oder Essigäther zugesetzt, oder die bereits gelatinirte Schiesswolle kann mit dem Nitroglycerin gemischt werden. Nach dem Hinzufügen des Graphits bleibt das Ganze im Mischapparat bis eine gleichförmige, gelatinöse Beschaffenheit erreicht ist. Aus der Masse werden Cylinder gepresst, welche in einer Presse mit siebartigem Boden zu Schnüren verarbeitet werden. Letztere werden auf Spulen gewickelt und mit erwärmter Luft getrocknet. Cordit soll Temperaturen bis 90° C. widerstehen, die vierfache Triebkraft des Schwarzpulvers besitzen und sich gleich gut für Gewehre und Geschütze eignen.

Nach neueren Angaben besteht Cordit aus 58 Thln. Nitroglycerin, 37 Thln. Schiessbaumwolle und 5 Thln. Vaseline, welche in 19,2 Thln. Aceton gelöst werden.

Amberit von Curtis & André besteht aus Nitroglycerin und einer absichtlich herbeigeführten Mischung von löslicher und unlöslicher Schiessbaumwolle: 44 Thle. Trinitrocellulose, 12 Thle. Dinitrocellulose und 40 Thle. Nitroglycerin. Lösungsmittel ist Schwefeläther.

Leonard's Pulver wird bereitet durch Vermischen von 150 Thln. Nitroglycerin, 50 Thln. Schiessbaumwolle, 10 Thln. Lycopodium und 4 Thln. gepulverten Uratkrystallen mit Aceton.

Indurit und Du Pont-Pulver bestehen aus Nitrocellulose und Nitrobenzol.

Pulver der Smokeless-Powder Company in Rifleite, S. S., S. R., S. K., S. V. und S. B. bestehen aus löslicher Holznitrocellulose, vermischt mit Salpeter und Nitrobenzol. Es dient für Jagdzwecke.

Plastomenit von H. Güttler in Reichenstein wird bereitet durch Schmelzen von Dinitrotoluol und Holznitrocellulose. Es hat sich auch als Jagdpulver eingeführt.

Nitrostärkepulver von Nobel besteht aus 70 bis 99 Thln. Nitrostärke und 30 bis 1 Thl. Dinitrobenzol.

Französische pyroxylirte Pulver: 28 Thle. lösliche Schiessbaumwolle, 37 Thle. unlösliche Schiessbaumwolle, 29 Thle. Barytsalpeter, 6 Thle. Kalisalpeter.

Französisches J.-Pulver aus 83 Thln. Schiessbaumwolle und 17 Thln. Ammoniumbichromat.

In neuester Zeit sind noch eine grosse Anzahl rauchloser Pulver patentirt worden, über deren Werth und Verwendbarkeit noch wenig bekannt ist.

Wirthschaftliches und Statistik.

Die Fabrikation des eigentlichen Schiesspulvers hat naturgemäss seit Einführung des rauchlosen Pulvers gegen früher erheblich abgenommen. Am bedeutendsten ist sie noch in Deutschland. Hier existiren neben den Staatspulverfabriken von Spandau und Hanau noch 5 bis 6 Privatfabriken. In ersteren wird seit 1890 fast ausschliesslich rauchfreies Pulver als Militärpulver dargestellt. Auch die Privatfabriken erzeugen in den letzten Jahren nur noch unbedeutende Quantitäten des alten Militärpulvers, welches in fast allen ausserdeutschen Staaten durch

das rauchlose Pulver verdrängt worden ist. Nach alter Art wird dagegen noch Jagd- und Sprengpulver hergestellt. Produktion und Verbrauch an ersteren richtet sich nach der Ausgiebigkeit der Jagd, welche in den verschiedenen Jahren sehr verschieden sein kann. So war 1890 der Absatz an Jagdpulver in Deutschland so lebhaft, wie seit Jahrzehnten nicht, während er 1891 und 1892 bedeutend abnahm.

Auch die Fabrikation des Sprengpulvers bot in den letzten Jahren ein wenig günstiges Bild. Da der Konsum wegen des sich immer mehr einbürgernden Dynamits und anderer Sprengstoffe von Jahr zu Jahr abnimmt, ist der Verkaufspreis des Sprengpulvers in manchen Gegenden Deutschlands unter den Herstellungspreis gesunken, so dass von den grossen Gesellschaften einzelne Werke nur noch im Betriebe gehalten werden, um dem alten Arbeiterstamme Beschäftigung zu geben. — Im Ganzen jedoch nimmt die grosse deutsche Pulverindustrie eine herrschende Stellung auf dem Weltmarkte ein.

Der Hauptabnehmer des deutschen Schiess- und Sprengpulvers ist Afrika, besonders Westafrika, bis 1887 auch England.

Es wurden ausgeführt in Tonnen nach

	1885	1887	1890	1892	1893
Afrika	1089	649	2050	1559	1611
England	1658	816	554	70	—
Andere Länder	1531	1307	1707	1433	1016

Der Durchschnittspreis betrug 1885 240 M. für 100 kg, hat sich aber auf 120 M. allmälig vermindert.

Grossbritannien produzirt in neuerer Zeit erhebliche Mengen Schiesspulver:

Ausfuhr	Tonnen	Werth in Lv. Str.
1894	3712	200481
1895	3650	181507

Sprengstoffe werden in Deutschland in ca. 25 Fabriken dargestellt. Während das Geschäft in Sprengstoffen für Deutschland 1890 ein ziemlich ungünstiges war, fand in den letzten Jahren, besonders in Irland, eine wesentliche Steigerung des Absatzes statt, jedoch wurden die Preise unter dem Druck einer scharfen Konkurrenz erheblich beeinträchtigt. Auch das Exportgeschäft, welches bis 1891 unter verschiedenen ungünstigen Umständen, besonders unter der ausländischen Konkurrenz, zu leiden hatte, ist neuerdings wieder gestiegen, so dass ein bedeutender Absatz erzielt wird. Nächst Deutschland erzeugen England, Frankreich und Oesterreich-Ungarn in erheblichem Umfange Sprengstoffe.

Ausfuhr von Sprengstoffen aus Deutschland in Tonnen:

	1887	1888	1890	1892	1893
Zollausschlüsse . .	349	517	—	—	—
England	260	551	429	284	313
Russland	201	396	715	329	267
Afrika	290	134	209	30	—
Mexiko	116	118	277	270	—
Südamerika . . .	—	85	286	119	—
Australien	69	49	127	92	34
Andere Länder . .	306	239	535	323	1109

Die Durchschnittspreise für Sprengstoffe gingen von 250 M. für 100 kg 1885 auf 160 M. im Jahre 1890 zurück; seitdem haben sie sich auf dem letzteren Stande erhalten.

Das Geschäftsergebniss der Zündhütchenfabriken, soweit sie durch Herstellung von Sprengkapseln in die Sprengstoffindustrie eingreifen, war in letzter Zeit nur wenig befriedigend. In Deutschland selbst herrscht auf diesem Gebiete eine scharfe, die Preise bedeutend herabdrückende Konkurrenz, während der deutsche Export bessere Resultate ergiebt.

Ein- und Ausfuhr in Tonnen für das deutsche Zollgebiet:

Jahr	Schiess- und Sprengpulver (von 1888 an nur Schiesspulver)		Sprengstoffe (auch in Hülsen)		Artillerie-zündungen, Messing-patronen, Zündhütchen		Patronen mit und ohne Füllung		Zündwaaren excl. Zündhölzer	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1885	240	4278	52	1476	—	—	—	—	—	—
1886	1042	3633	50	1688	21	647	100	13	88	354
1887	703	2772	4	1591	24	645	26	47	91	377
1888	89	2820	10	2089	26	582	89	54	76	433
1889	67	3774	33	2497	32	1284	101	31	79	536
1890	49	4284	600	2581	1593	1750	92	49	85	537
1891	48	3783	10	1940	526	2202	100	58	125	403
1892	28	3162	82	1447	71	2374	83	32	136	442
1893	23	2627	83	1723	86	3683	112	66	72	545
1894	26	2265	46	3363	86	3332	104	77	51	708
1895	13	2210	47	3980	129	4450	79	77	71	1065
1896	—	—	51	4213	113	4360	87	80	82	963

Literatur. Böckmann, Die explosiven Stoffe. Wien, Pest, Leipzig 1880. — Guttmann, Handbuch der Sprengarbeit. Braunschweig 1892. — Guttmann, Die Industrie der Explosivstoffe. Braunschweig 1895. — v. Förster, Schiesswolle in ihrer militärischen Verwendung. Berlin 1888. — Schellbach, Ueber Explosivstoffe. Berlin 1882.

v. Helmolt.

Metallische Ueberzüge. Metallfärbung.

Herstellung von Ueberzügen durch Eintauchen der Gegenstände in geschmolzenes Metall.

Die Kunst, Metallgegenstände mit anderen Metallen zu überkleiden, war schon im Alterthum bekannt. Plinius erwähnt bereits das Verzinnen kupferner Gefässe mit Hülfe geschmolzenen Zinns und ferner — allerdings unvollständig — die sogen. Feuervergoldung mit Hülfe von Goldamalgam; auch ist bekannt, dass die Aegypter bereits bezügliche Erfahrungen besassen, wie Funde altägyptischer Erzgüsse beweisen, von welchen einzelne Theile noch jetzt einen Ueberzug von Edelmetall zeigen. Die Griechen waren ebenfalls im Besitz der Kunst des Ueberziehens von Bronze mit Gold- und Silberplättchen, und man will behaupten, dass der Ausdruck: „es wurde ihm eine goldene Bildsäule gesetzt", so aufzufassen sei, dass bei dem ungeheuren Werth, den das so seltene Gold im Alterthum hatte, in den meisten Fällen der Kern der Säule aus Bronze bestand. Erst seit der Mitte des 18. Jahrhunderts sind die Methoden auf diesen Arbeitsgebieten vielgestaltiger geworden und haben in neuerer Zeit eine bedeutende Vervollkommnung erfahren.

Wir können vier Herstellungsarten dieser Ueberzüge verzeichnen:

1. Man taucht den zu überziehenden Gegenstand in geschmolzenes Metall.
2. Der Ueberzug erfolgt durch Eintauchen des Objektes in eine Metallsalzlösung.
3. Man bekleidet einen Gegenstand mit einem anderen Metall durch Auflöthen oder Aufwalzen desselben (Plattiren).
4. Dieses Plattiren geschieht mit Hülfe des galvanischen Stromes durch Zersetzung geeigneter Flüssigkeiten.

Von diesen Punkten sollen 1 und 3 an dieser Stelle behandelt werden, während 2 und 4 a. a. O. ihre Erledigung gefunden haben.

Dieses Ueberkleiden eines Metalles mit einem anderen soll zweierlei Zwecken dienen:

1. zum Schmuck, indem man einem Gegenstand aus unansehnlichem Metall durch einen Ueberzug mit edlerem Metall ein gefälligeres Aeussere giebt,
2. zum Schutz gegen atmosphärilische Einflüsse und anderweitige chemische Einwirkungen.

Ueberblickt man die Reihe der Metalle, so erkennt man, dass ein Theil den Witterungseinflüssen vollständig widersteht, ein anderer wenigstens in hohem Grade. Zu den ersteren gehören die edlen Metalle Gold, Silber und Platin, zu den letzteren Zinn, Zink, Blei, Aluminium, Kupfer und seine Legirungen. Neben diesen widerstandsfähigen giebt es aber auch Metalle, welche diesen Einflüssen in erheblichem Maasse ausgesetzt sind: insbesondere gilt dies vom Eisen. Da dasselbe in Folge seiner Billigkeit und Zähigkeit von allen Metallen die ausgedehnteste Verwendung gefunden hat und nach diesen Richtungen hin durch kein anderes ersetzt werden kann, so hat man besonders dieses ins Auge gefasst und versucht, ihm durch Ueberziehen mit anderen Metallen dauerhaften Schutz zu verleihen.

Von allen, die sich hierzu besonders eignen, steht das Zinn in Folge seiner vortrefflichen Eigenschaften — reinweisse Farbe, hoher Glanz, niedriger Schmelzpunkt, geringe Oxydirbarkeit — an erster Stelle. Das Verzinnen von Eisenblech, Draht und Drahtgeweben nimmt daher noch heute in den betreffenden Industrieen eine hervorragende Stelle ein. In Folge mancher Schwierigkeiten, auf die man bei der Herstellung gestossen sein mag, scheint es zuerst im 16. Jahrhundert in ganz bescheidenem Maasse geübt worden zu sein. In seiner Geschichte der Technologie erzählt Karmarsch, dass die Erfindung des Verzinnens von Eisenblech in Böhmen gemacht und um das Jahr 1620 nach Sachsen getragen sei, wo ein Engländer (Yarrenton), der auf Kosten einer englischen Gesellschaft dorthin entsandt worden war, das Verfahren erlernte. Aus dem Jahr 1691 datirt dann die englische Patentirung des Verfahrens, Eisenblech zu verzinnen, „von gleicher Güte mit dem in Deutschland gemachten und von daher importirten". In Frankreich finden wir zu dieser Zeit noch keine Fabriken, welche sich mit diesem Industriezweig beschäftigen; erst von 1726 an wird auch hier die Anfertigung des Weissblechs in grösserem Umfange betrieben. Seit Anfang dieses Jahrhunderts wetteifern Deutsche, Engländer und Franzosen um die möglichste Verbesserung der Methoden. 1830 gab Allard in Paris das Verfahren und eine Vorrichtung zum Verzinnen von Drahtgeweben bekannt und zeigte die Herstellung jener Verzierung verzinnter Bleche, die unter dem Namen „moiré" bekannt ist. Im ersten Viertel dieses Jahrhunderts beginnt in England die in Folge des hohen Kohlenstoffgehalts des Eisens schwierige Fabrikation verzinnter gusseiserner Geschirre, die dann sehr bald in Frankreich und Deutschland Aufnahme fand (in Schlesien um das Jahr 1831).

Weit weniger Bedeutung hat die Verzinkung in Folge der weniger günstigen Eigenschaften des Zinks dem Zinn gegenüber erlangt. Ein Franzose machte um das Jahr 1778 den wenig glücklichen Vorschlag, eiserne Kochgeschirre zu verzinken, statt sie zu verzinnen. Ein Gleiches gilt von den Engländern Collins und Vyatt, welche dazu verzinktes Kupfer- bezw. Messingblech verwendet wissen wollten. Trotz der wenig ansprechenden Farbe des Zinkes kommen aber vielfach Fälle vor, in welchen man gezwungen ist, von der Verzinkung Gebrauch zu machen. In erster Linie gilt dies vom Eisen, welches durch eine solche, selbst wenn dieselbe nicht ganz zusammenhängend ist, vor dem oxydirenden Einfluss der Atmosphärilien, insbesondere des Wassers, geschützt wird, indem Zink und Eisen ein galvanisches Element bilden, dessen Strom das Wasser zersetzt. Hierbei scheidet sich am Eisen der Wasserstoff ab und reducirt hier den sich bildenden Rost sofort wieder zu Eisen. Zinn gewährt diesen Schutz dem Eisen nicht, wie man sich durch einen Versuch leicht überzeugen kann. Setzt man eine dünne, verzinnte Eisenplatte, deren Zinnüberzug winzige, mit blossem Auge kaum sichtbare Unterbrechungen zeigt, den Wirkungen der Witterung aus, so bemerkt man, dass die betreffenden Stellen bald roth werden; das heisst, es tritt Eisenoxyd zu Tage, welches durch Oxydation des an diesen Stellen freiliegenden Eisens entstanden ist. Lässt man eine solche Platte längere Zeit liegen, so verwandelt sich dieselbe an diesen Stellen durch und durch in Oxyd und es zeigen sich kleine Löcher, so dass eine solche Platte oft einem ganz feinmaschigen Siebe ähnlich sieht. Bei verzinktem Eisen, selbst wenn der Ueberzug mangelhaft ist, findet in Folge oben erwähnter elektrochemischer Vorgänge ein derartiges Rosten nicht statt, und man will festgestellt haben, dass Unterbrechungsstellen in der Verzinkung in Grösse von 10 qmm dem Rosten nicht unterlagen. Diese Erfahrung ist für technische Zwecke, bei welchen es weniger auf Schönheit als vielmehr auf Schutz und Billigkeit ankommt, sehr werthvoll, und sie mag die Veranlassung gewesen sein, dass man verzinktes Eisenblech und verzinkten Draht auch „galvanisirtes Blech" oder „galvanisirten Draht" genannt hat, obwohl der galvanische Strom zur Erzeugung der Ueberzüge nichts beigetragen hat.

Was das sogen. „Plattiren" betrifft, so wurde dies anfangs in der Weise ausgeführt, dass man Artikel aus Kupfer oder Messing mit Blattsilber belegte und dieses nach Erwärmung der Gegenstände mit einem Polierstahl festrieb. In späterer Zeit befestigte man dünne Silberbleche auf den betreffenden Objekten mit Hülfe einer Zinnlöthung. Auf diese Weise fertigte z. B. Patoulet im Jahre 1798 silberplattirte stählerne Essbestecke. Die Plattirung von Kupferblech mit Silber oder Gold wurde in grösserem Umfange um die Mitte des vorigen Jahrhunderts in einem Walzwerk in der Nähe von Sheffield ausgeführt. 1765 wurde diese Art der Ausführung nach Wien verpflanzt, wo sie von Mayrhofer 1798 und von Arlt 1812 kräftig gefördert wurde. Gleichzeitig erfreute sich diese Industrie in Frankreich einer bedeutenden Ausbildung.

Von allen in Betracht kommenden Ueberzügen ist der mit Zinn der wichtigste. Für das Verzinnen sind so viele Verfahren in Vorschlag gebracht worden, dass es nicht möglich ist, alle hier auch nur kurz zu erwähnen und sind daher nur die herausgegriffen worden, welche sich in der Praxis bewährt haben.

I. Das Verzinnen.

Es kommt hier in Betracht das Verzinnen von Eisenblech (Weissblechfabrikation), Draht, kleinen Massenartikeln, Drahtgeweben, gröberen Eisenwaaren, Gusseisen, Blei, Zink und das Ueberziehen von Eisenwaaren mit Silber-Zinnlegirungen.

Wichtige Fingerzeige für die Behandlung der Bleche während des Verzinnungsprozesses haben die Versuche von Stercken (Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Berlin) geliefert. Die Verzinnung wird in mehreren Kesseln vorgenommen. Aus jedem dieser Kessel entnahm Stercken Proben, welche auf ihren Ueberzug nach verschiedenen Richtungen hin untersucht wurden. Das Ergebniss der Prüfung war folgendes:

Sogleich beim Eintauchen des reinen Blechs (bezw. des Drahtes) bildet sich oberflächlich eine Legirung des Eisens mit Zinn von sehr geringer Stärke (0,05 mm mit einem Eisengehalt von 0,03%), welche aber als Bindeglied zwischen Zinn und Eisen völlig zureichend ist. Es konnte ferner konstatirt werden, dass das Zinn in die Poren des Eisens eindrang und an deren Wandungen ebenfalls eine Legirung mit dem Eisen bildete, ohne dass die Scheidewände der Poren zur Lösung kamen. Die Eisenzinnlegirung drang um so tiefer in das Eisen ein, je höher die Temperatur war, bei der das Verzinnen vorgenommen wurde. Es scheint hiernach, als ob es nur nöthig sei, die Bleche ganz kurze Zeit in das Zinnbad einzutauchen. Als dies geschah, zeigte sich aber die Unmöglichkeit einer dauerhaften und wirklichen Schutz vor Rost gewährenden Verzinnung. Das Bild der Oberfläche des Bleches war ein ganz eigenartiges. Letzteres war ganz mit kleinen Zinnpusteln überzogen, welche eine centrale Vertiefung besassen. Wenn eine solche Einsenkung bis auf die legirte Schicht oder gar bis auf das Eisen führte, so zeigten die Bleche schon nach kurzer Zeit die Neigung zur Rostbildung. Unter vielen der Erhöhungen konnten kleine Hohlräume konstatirt werden, welche bis auf das Eisen reichten. Wurden diese durch Abnutzung des Zinnes blossgelegt, so trat ebenfalls sehr bald Rosten ein. Es ist daher von grosser Wichtigkeit, diese Erhöhungen fortzuschaffen. Dies geschieht durch Bürsten des verzinnten Bleches. Alle Versuche, diese umständliche und zeitraubende Arbeit auf maschinellem Wege verrichten zu lassen, sind bisher gescheitert. Die Bildung der Erhöhungen mit ihren Einsenkungen und Hohlräumen hat folgenden Grund. Bei der Vorbereitung der Bleche für den Verzinnungsprozess werden die Poren durch lufthaltige saure Beizflüssigkeit ausgefüllt, welche ausserordentlich fest in den Poren haftet, wie jeder weiss, welcher sich mit Beizen und Weiterbehandlung der Oberfläche der Metalle beschäftigt. Wird das Blech nun nur kurze Zeit in das geschmolzene Zinn eingetaucht, so haben diese Einschlüsse in den Poren nicht die Zeit, nach ihrer Vergasung vollständig zu entweichen und drücken die Zinnhaut etwas in die Höhe. Während des Erkaltens ziehen sie sich wieder zusammen und die Folge ist, dass die Erhöhung eine kleine Einsenkung erhält, während sich unter derselben ein kleiner Hohlraum bildet, der bei der Abnutzung blossgelegt wird, so dass das Eisen keinen Schutz durch eine geschlossene Zinndecke mehr besitzt. Auch selbst bei langandauerndem Eintauchen wollen diese Einschlüsse nicht ganz verschwinden, so dass auf alle Fälle das Bürsten der Bleche erfolgen muss. In England allerdings lässt man das Bürsten oft fort, wenn für den Export bestimmtes minderwerthiges Blech erzeugt werden soll, wodurch sich natürlich die Verzinnungseinrichtung ganz wesentlich vereinfacht, indem man an Stelle der erforderlichen 5 Kessel nur einen einzigen benutzt.

1. Das Verzinnen von Eisenblech. (Weissblechfabrikation.)

Die beim Verzinnen von Eisenblech in Betracht kommenden Operationen sind

a) die Vorbereitung der Bleche für das Verzinnen;
b) die Behandlung der Bleche während des Verzinnens;
c) das Fertigstellen der Bleche.

a) Die Vorbereitung der Bleche.

Die Vorbereitung der Bleche ist eine sehr umständliche und zeitraubende und verläuft in vier Phasen: das Vorbeizen der Bleche, das Glühen der Bleche, das Walzen der Bleche, das Fertigbeizen der Bleche.

α) Das Vorbeizen der Bleche. Das Vorbeizen geschah früher von Hand aus in den bekannten Beizflüssigkeiten für Eisen: Gemischen aus verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, in welche die Bleche eingetaucht wurden. Heutzutage geschieht dies in grösseren Betrieben wohl ausnahmslos auf maschinellem Wege, wodurch die Leistungsfähigkeit sowohl hinsichtlich der Kosten als auch des Quantums wesentlich gehoben ist. Hauptsächlich sind drei Beizeinrichtungen im Gebrauch, die von Hutchin, von Morris und von Grey. Alle gestatten einen kontinuirlichen Betrieb und ein Bewegen der Bleche in den Beizflüssigkeiten und Waschwässern bei einer Leistung — je nach Grösse — bis zu 1800 Kisten zu 112 Blechen in 24 Stunden.

Die Beizeinrichtung ist bei allen dreien ähnlich und von Hutchin folgendermassen gestaltet:

In einem Dampfcylinder bewegt sich eine Kolbenstange, an welcher drei Arme unter einem Winkel von 120° angeordnet sind, welche an ihren Enden drei Körbe tragen, die zur Aufnahme der zu beizenden Bleche bestimmt sind. Unter dem ersten von diesen Körben befindet sich das Beizgefäss, unter dem zweiten das Waschgefäss, während der dritte Korb frei hängt und mit Blech beschickt werden kann. Ist dies geschehen, so wird das System gedreht und wenn Korb III über dem Beizbottich angekommen ist, gesenkt. Nach 5 bis 10 Minuten ist das Beizen beendet und Korb II, der bei der Drehung in die Stellung von III gekommen war, gefüllt. Eine weitere Drehung und Senkung bringt den Korb III mit den gebeizten Blechen in das Waschwasser, Korb II in die Beize und Korb I zum Füllen. Beim Ausheben und Drehen kommt Korb III wieder in seine ursprüngliche Lage — jetzt aber mit gebeizten und gewaschenen Blechen gefüllt — wird entleert und sofort mit neuem Blech beschickt. Von jetzt ab langt in Stellung 3 kein leerer Korb mehr an; derselbe ist stets mit gebeiztem Blech gefüllt, welches sofort frischem Blech Platz machen muss, so dass eine Unterbrechung des Betriebes nicht eintritt.

Die Beize wird durch Dampfschlangen erwärmt, um ihre Wirkung zu erhöhen. Am Boden des Bottichs befindet sich ein säurefester Ablasshahn für die verbrauchte Beize. Das Wasser des Waschbottichs befindet sich in steter Strömung, indem es unten eintritt und oben in breitem Strahl abfliesst.

Während des Beizens werden die Bleche in den Flüssigkeiten bewegt. Diese Bewegung geschieht bei der Einrichtung von Hutchin in horizontaler Richtung durch eine Kurbel, die durch mechanische Kraft gedreht wird und einen besonderen Antrieb erfordert; Morris lässt die Bleche eine vertikale Bewegung machen, indem er durch geeignete Vorrichtungen den Kolben in den erwähnten Dampfcylindern während des Beizens auf- und niedergehen lässt, so dass bei seiner Methode ein besonderer Motor für die Bewegung der Bleche gespart ist. Eine Bewegung der Bleche erzielt auf die gleiche Weise Grey. Bei der von diesem angegebenen Einrichtung sind die Bottiche nebeneinander und nicht, wie bei den angegebenen Konstruktionen, unter einem Winkel angebracht. Hoch über den Bottichen sind in Form einer Ellipse in sich geschlossene Geleise, von denen der über Beiz- und Waschkessel angebrachte Theil beweglich ist, angeordnet. Auf den Schienen laufen vier Katzen, welche je einen Korb tragen. Zwei von diesen Körben hängen an dem beweglichen Schienenstück und können mit diesem durch Dampfkraft in dem Beiz- und Waschbottich auf- und abbewegt werden.

Verlässt Korb I die Wäsche, so kann er entleert werden; Korb II mit gebeiztem Blech gelangt in dieselbe; Korb III kommt mit Blech gefüllt zur Beize; Korb IV wird mit Blech beschickt, um bei der nächsten Schiebung in die Beize zu gelangen. Bei dieser Einrichtung ist also ein besonderer Entleerungskorb und ein Beschickungskorb vorgesehen und der Betrieb ebenfalls ein ununterbrochener.

Das Material für die Beizbottiche ist ein sehr verschiedenes: Holz, Cement, Gusseisen; in allen Fällen aber werden dieselben mit Blei ausgekleidet.

β) Das Glühen der Bleche. Nachdem die Bleche vorgebeizt, gut gewaschen und getrocknet sind, müssen sie geglüht werden. Für ein allseitiges und gleichmässiges Glühen eignen sich am besten die sogen. Kanalöfen, welche einen ununterbrochenen Betrieb gestatten. Die Bleche werden, in eiserne Kisten verpackt, an einem Ende des Ofens eingeführt, in die Glühzone, welche eine Temperatur von ca. 1000° hat, allmälig vorgeschoben und verweilen hier in Kirschrothgluth 6 Stunden; alsdann wird die geglühte Kiste in den Erkaltungsraum gezogen und so Raum für die Zufuhr einer weiteren geschaffen.

Eine solche Kiste besteht aus einem flachen, mit Rand versehenen Untersatz, auf welchen 800 bis 1000 Bleche in ein oder zwei Haufen aufgelegt werden. Auf dieselben wird alsdann eine mit zwei seitlich angegossenen oder angenieteten Handhaben versehene Glocke geschoben, welche nur wenig grösser ist als der Raum, den die geschichteten Bleche einnehmen. Die Fuge zwischen Glocke und Untersatz wird mit Sand, Lehm und anderen Materialien gut gedichtet, damit keine Luft hinzutreten und eine Oxydation der Bleche verursachen kann. Aus demselben Grunde muss auch das eingeschlossene Luftquantum durch eine passende Glocke auf das geringste Maass reducirt werden, da eine Oxydation ein erneutes Vorbeizen zur Folge haben würde.

Die Kisten werden am besten aus Schmiedeeisen gefertigt, um sie bei Verwerfungen, die bei der hohen Temperatur, der sie ausgesetzt werden, unvermeidlich sind, wieder ausrichten zu können.

Ist Alles glatt gegangen, so müssen die Bleche nach dem Er-

kalten eine schön braunblaue Färbung zeigen, herrührend von der Oxydation durch die geringe, in der Kiste noch eingeschlossen gewesene Luft.

Das Glühen geschieht, um dem Blech den nöthigen Grad von Weichheit zu geben. Hat man die erwähnte Temperatur nicht inne gehalten, oder nicht lange genug geglüht, so besitzen die Bleche noch zu viel Härte; ist die Hitze zu stark gewesen, so findet man einzelne Bleche an einander geschweisst.

Die Einrichtung des Kanalofens (Fig. 107 und 108 [D. 267, Taf. 3]) ist folgende: Derselbe besteht aus einem feuerfesten kanalförmigen Mauerwerk von 15 m Länge und 1,8 m Breite im Lichten

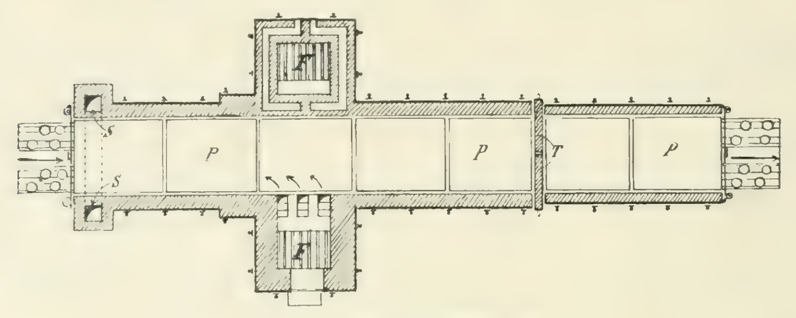


Fig. 107. Kanalofen, Querschnitt.

und kann beiderseitig durch eiserne zweiflügelige Thüren dicht verschlossen werden. Die Ofensohle wird durch sieben starke Platten (P) gebildet, welche verschiebbar sind und in gusseisernen Kugelbahnen laufen, welche sich besser als Räder bewährt haben.

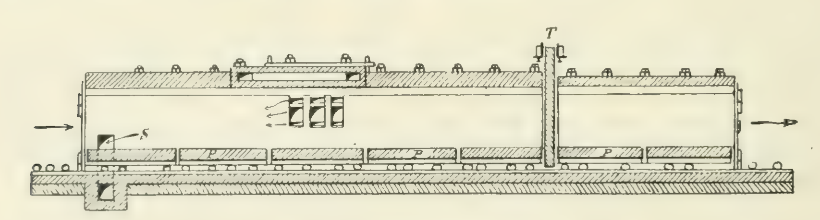


Fig. 108. Kanalofen, Längsschnitt.

Am Ende des ersten Drittels des Kanals, und mit diesem abschliessend, befinden sich gegenüberliegend zwei Gasfeuerungen (F), deren Flamme nach links geführt ist und durch zwei am linken Ende angebrachte Füchse (S) Ausgänge findet. Dies ist die eigentliche Glühzone, in welche die Kisten mit den Blechen zuerst hineinkommen und in welcher eine Temperatur von etwa 1000° herrschen soll.

Das zweite Drittel des Kanals, welches durch keine Feuerung erwärmt wird, dient als Abkühlraum und wird durch zwei seitliche Schieber (T), die in der Mitte zusammentreffen, am Ende des zweiten Drittels abgeschlossen.

Das letzte Drittel ist der Kaltraum, von welchem aus die Kisten den Ofen verlassen.

Alle zwei Stunden werden die Thüren und Trennungsschieber geöffnet und wird die Sohle um ein Abtheil weiter geschoben; dadurch verlässt Sohltheil 7 rechts mit fertig geglühter und abgekühlter Kiste den Kanal und links tritt ein frisches mit neu gefüllter Kiste in den Glühraum ein. Ist dies geschehen, so werden sämmtliche Thüren und die Schieber wieder geschlossen, um nach zwei Stunden behufs Weiterschiebung der Sohltheile wieder geöffnet zu werden.

γ) Das Walzen der Bleche. Nach diesem ersten Glühen werden die Bleche behufs Glättung zwischen Hartgusswalzen kalt behandelt. Die Walzen müssen so gestellt sein, dass sie zwar kräftig pressen, aber die Bleche nicht strecken. Durch diese Operation werden die Bleche wieder etwas hart und müssen nun nochmals, aber kürzere Zeit unter Luftabschluss geglüht werden.

δ) Das Fertigbeizen der Bleche. Nach Beendigung des zweiten Glühens werden die erkalteten Bleche behufs Fertigbeizens etwa 12 Stunden in eine saure Flüssigkeit, welche organische Säure enthält, eingebracht. Man erhält dieselbe, indem man Kleie in Wasser vergähren lässt. Ist dies geschehen, so werden die Bleche nochmals in verdünnter Schwefelsäure gebeizt, gewaschen und erforderlichenfalls noch mit Sand gebürstet. Dann legt man sie in reines Wasser, um sie so zum Verzinnen zu bringen.

Erst nachdem diese Reihe von Operationen mit dem Blech vorgenommen ist, ist das gute Gelingen einer tadellosen Verzinnung ausser Frage gestellt.

b) Die Behandlung der Bleche während des Verzinnens.

Zur Erzielung einer einwandfreien Verzinnung muss das Blech nach einander fünf Behälter passiren, von denen der erste und letzte mit Fett, die übrigen drei mit geschmolzenem Zinn verschiedener Güte gefüllt sind. Zur ordinären Verzinnung wird diese Anzahl auf drei, oft auch auf einen Topf beschränkt.

Die zur Verzinnung gebrauchten Materialien sind folgende:

1. Talg. Von diesem ist man jedoch in letzter Zeit abgekommen, da derselbe eine grosse Menge belästigender Dämpfe entwickelt, deren schnelle und vollständige Abführung durch Abzüge mit Schwierigkeiten verknüpft war. Der Talg hat in Folge dessen dem diese Uebelstände nicht mit sich bringenden Palmöl Platz machen müssen, durch dessen Verwendung das Verzinnen sich wesentlich weniger gesundheitsschädigend gestaltet.
2. Ordinäres Zinn.
3. Reines Zinn zur Herstellung der Glanzbleche.
4. Eine Legirung von 3 Thln. Blei mit 1 Thl. Zinn zur Herstellung der Mattbleche.

Zur Ausführung der Verzinnung bedarf man eines länglichen Herdes mit vier Feuerungen und fünf Kesseln, von denen der Inhalt des ersten durch Wärmeleitung vom zweiten aus die erforderliche Temperatur erhält.

Man baut den Herd am zweckmässigsten freistehend; aber auch wohl mit einer Längsseite an eine Wand angelehnt. Ein Vorzug des freistehenden Herdes ist seine Zugänglichkeit von allen Seiten. Er hat

die Feuerung an der der Arbeitsseite gegenüberliegenden Seite, was für den Arbeiter sehr angenehm ist, aber den Nachtheil hat, dass dieser die Feuerung nicht unter steter Aufsicht hat. Dies ist aber der Fall, wenn der Herd an der Wand steht; hier hat der Arbeiter seinen Platz an der Feuerungsseite, was mit vielen Unzuträglichkeiten für denselben verknüpft ist.

Die Einrichtung eines solchen Herdes ist aus nebenstehender Zeichnung (Fig. 109 [nach D. 267]) ersichtlich.

F ist der Fettkessel, welcher mit Palmöl gefüllt ist, keine besondere Feuerung besitzt, sondern von *G* aus genügend erwärmt wird. *G* ist der Grobkessel. Dieser ist mit ordinärem Zinn gefüllt, welches zum Schutz gegen Oxydation mit einer Palmölschicht bedeckt ist. Das Zinn muss auf einer Temperatur von 400° gehalten

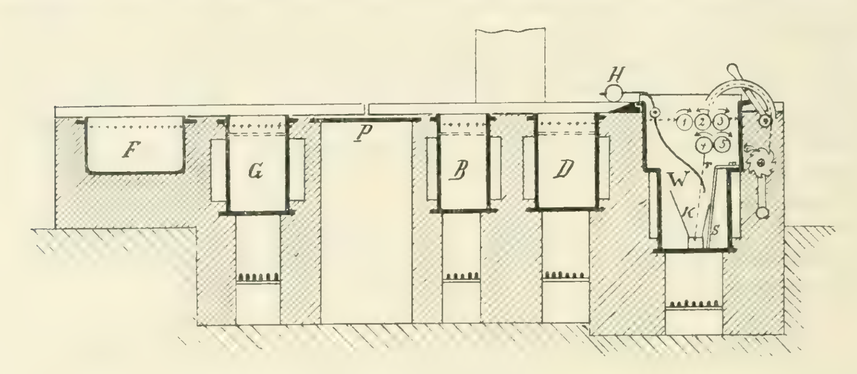


Fig. 109. Verzinnungsherd.

werden. *B* ist der Bürstkessel. In diesen werden die Bleche eingestellt, wenn sie *G* verlassen haben. Er ist mit etwas besserem Zinn gefüllt, dessen Temperatur aber höchstens 240° betragen darf. *P* ist eine Bürstplatte, auf welche, wie der Name andeutet, die Bleche zum Zwecke des Bürstens gelegt werden. Sie ist vor oder hinter *B* angeordnet. *D* ist der Durchführkessel, welcher mit reinstem Zinn beschickt ist, auf welchem eine dünne Schicht von bestem Palmöl schwimmt. *W* ist der Walzkessel, welcher Palmöl von 240° bis 400° enthält. In demselben sind mehrere Walzenpaare angeordnet, welche theilweise die Bleche einbringen, theilweise die durch eine mechanische Vorrichtung gehobenen Bleche wieder herausziehen.

Der Gang des Verzinnens nun ist folgender: Die vom Beizen kommenden Bleche werden noch nass in beliebiger Anzahl — oft auf Rahmen — in den Fettkessel eingestellt und 10 Minuten darin gelassen. Diese Zeit genügt, um die Bleche völlig vom Wasser zu befreien und sie auf ihrer ganzen Oberfläche mit einer gleichförmigen Fettschicht zu überkleiden.

Ist dieser Fall eingetreten, so werden die Bleche packetweise mit zwei Zangen gefasst und in den Grobkessel eingesetzt. In diesem bleiben sie ebenfalls 10 Minuten und werden während dieser Zeit so oft als möglich einzeln abgetheilt, um sicher zu gehen, dass das Zinn sie auch allseitig bespült hat. Wird die Temperatur zu niedrig gehalten, so haftet das Zinn nicht, sondern rollt in Tropfen an einem

ausgehobenen Blech herab. Eine zu hohe Temperatur ist ebenfalls nicht erwünscht. Da durch das Einführen so vieler Bleche von geringer Wärme auf einmal eine Temperaturerniedrigung des Zinns eintritt, so muss bei jedem frischen Einsatz mehr Hitze gegeben werden.

Nachdem die Bleche den Grobkessel verlassen haben, werden sie in den Bürstkessel eingesetzt.

Diesem werden nun immer zwanzig Bleche entnommen und auf die daneben befindliche Bürstplatte gelegt, wo der Arbeiter sie mit einer Zange einzeln erfasst und beiderseitig aus eingangs angeführtem Grunde mit langen Bürsten oder in Oel getauchten Hanfballen behandelt. Diese Arbeit erfordert grosse Uebung und Sorgfalt, da von dieser Operation wesentlich das gute Aussehen des verzinnten Bleches abhängt.

Durch dieses Bürsten erhält aber die Verzinnung Streifen, welche durch Eintauchen der Bleche in den Durchführkessel entfernt werden.

Nachdem die Bleche diesen Kessel verlassen haben, gelangen sie in den Fett- oder Palmöltopf, dessen Inhalt eine Temperatur hat, welche der des geschmolzenen Zinns nahe kommt. Hier bleiben sie etwa 10 Minuten. Längeres Verweilen veranlasst ein zu starkes Abschmelzen von Zinn, wesshalb auch hier nur ein geübter Arbeiter Verwendung finden sollte.

Nachdem die Bleche diesen Kessel verlassen haben, muss man für eine langsame Abkühlung derselben sorgen, damit sie möglichst weich bleiben und sich gut mit der Scheere schneiden lassen. Diese langsame Abkühlung erreicht man dadurch, dass man die Bleche in Palmöl oder Fett von niedriger Temperatur einstellt, wodurch gleichzeitig die Abkühlung eine sehr gleichmässige wird.

Die jetzt fertigen Bleche besitzen aber an ihrer unteren Kante noch einen kleinen Zinnwulst, welcher entfernt werden muss. Dies geschieht in dem Saumkessel, der ganz flach und etwa 6 mm hoch mit geschmolzenem Zinn gefüllt ist. In dieses stellt man die Bleche mit dem zu entfernenden Wulst so lange ein, bis derselbe geschmolzen ist; hierauf hebt man das Blech aus und giebt auf die obere Kante einen leichten Schlag, wodurch das noch anhaftende Zinn abgeschleudert wird.

Des Weiteren besitzt das Blech noch einen dünnen Fettüberzug, mit welchem es nicht versandtfähig ist. Man befreit es von diesem, indem man es mit Lappen und Kleie, der man auch wohl etwas Schlemmkreide zusetzt, abreibt. Das Abreiben mit Kalk, dem so viel Wasser zugesetzt war, dass er zu Pulver zerfiel, hat man wohl allgemein verlassen, weil dadurch die Athmungsorgane und Augen ganz erheblich angegriffen wurden. Abputzen mit Flanelllappen beschliesst die Operation.

Der Weg, den das Blech bis zur Fertigstellung zurückzulegen hat, ist zwar ein langwieriger, aber die Arbeit lohnt sich durch die vortreffliche Beschaffenheit des Produktes.

Für manche Gegenstände — feinere Blechwaaren — will man nun in der Regel noch besonders glänzende Bleche, während für gewöhnliche Waare die auf geschilderte Weise behandelten Platten bereits genügenden Glanz besitzen. Das sogen. Brillantiren setzt aber bereits vor dem Verzinnen eine durch Walzen möglichst geglättete Oberfläche voraus. Nach dem Verzinnen nimmt man dann die Bleche nochmals

unter starkem Druck ohne Streckung durch Polirwalzen und lässt eine Behandlung mit Schlemmkreide nachfolgen, wodurch vollständiger Spiegelglanz erzielt wird.

Nächstdem erfolgt Sortiren und Verpacken.

Was den Verbrauch an Materialien betrifft, so rechnet man auf eine Kiste Blech — etwa 55 kg — 3,5 bis 4 kg Zinn, 1 kg Palmöl und 4 bis 5 kg Schwefelsäure.

In der Regel sind im Walzkessel fünf Walzen in zwei Reihen angeordnet, in der oberen drei, in der unteren zwei, mit einer Drehrichtung, wie sie aus der Abbildung ersichtlich ist. Die Walzen 1 und 2 führen das Blech nach unten, 4, 5 und 2, 3 nach oben, entfernen bei dieser Gelegenheit überschüssiges Zinn und glätten die Flächen. Die Walzen 1, 2, 3 tauchen nicht ganz bis zur Hälfte in das Oel ein. Wenn die Walzen 1 und 2 das Blech nach unten drücken, trifft es auf einen Hebel mit Gegengewicht (H), welcher veranlasst, dass es in einen schmalen Korb (K), der sich im Fettkessel in Nuten bewegen kann, fällt. Ist das Blech auf den Korb gestellt, so wird es durch das Gegengewicht des Hebels an eine Wand (S) gedrückt, welche sich rechts unterhalb der Walzen 3 und 5 befindet. Mit Hülfe einer Kette (r) wird alsdann der Korb aufgezogen und so das Blech den Walzen 4 und 5 zugeführt. Diese übergeben es den Walzen 2 und 3, welche es herausbefördern. Besonderes Augenmerk ist auf die grösste Sauberkeit der Walzen zu richten, da sich sonst auf dem Blech Streifen bilden. Die Kette ist ausserhalb des Kessels an einer Welle mit Kurbel befestigt, welche eine Verkürzung der Kette gestattet, so dass während des Betriebes der Korb höher und tiefer gestellt und so der Kessel verschiedenen Blechgrössen mit Leichtigkeit angepasst werden kann.

Bei solcher Einrichtung beträgt die Produktion etwa 30 Kisten in einer Schicht.

Die Bleche verlassen auf diese Weise den Walzkessel ohne Saum, aber mit einem dünnen Fettüberzug, welcher auf die angegebene Weise entfernt wird. Der Saumkessel kommt hier selbstverständlich in Fortfall.

Man hat ferner versucht, das Putzen des fertigen Blechs von Hand aus durch maschinelle Einrichtungen — Weissblechputzmaschinen — zu ersetzen, jedoch, wie es scheint, ohne grossen Erfolg. Die beste Putzmaschine dürfte wohl diejenige sein, bei welcher das Blech mittelst Förderwalzen durch Kleie geschoben wird, welche sich in einem gleichzeitig ruckweise bewegten Kasten befindet, wobei das Putzmaterial tüchtig durch einander gerüttelt wird und alle Theilchen desselben mit dem Blech in Berührung kommen. Ist das Blech schon zu sehr erkaltet, so muss die Kleie durch Dampfschlangen erwärmt werden.

Die Anordnung von Bürsten in der Putzmaschine hat wenig Erfolg, denn nach kurzer Zeit verstopfen sich die Zwischenräume zwischen den Borsten, so dass die Bürsten schmieren und keine reinigende Wirkung mehr besitzen.

Die geschilderte Verzinnungseinrichtung erleidet nun vielfache Modifikationen, von denen hier einige, die sich durch Zweckmässigkeit auszeichnen, Platz finden mögen. Das Hauptaugenmerk aller Konstrukteure ist darauf gerichtet, nach Möglichkeit eine Vereinigung der fünf Kessel in einen einzigen — meist mit mehreren Abtheilungen — zu erreichen.

Eine grundlegende Konstruktion dieser Art ist die aus der Zeichnung (Fig. 110 [nach D. 273]) ersichtliche.

Dieselbe besteht aus einem einzigen, oben erweiterten Zinnkessel (*Z*), welcher etwa bis zum Beginn der Erweiterung mit geschmolzenem Zinn gefüllt ist. In dasselbe ragt bis einige Centimeter unter die Oberfläche eine einfache Scheidewand (*S*), welche die Erweiterung in zwei vollständig getrennte Theile zerlegt. Der eine derselben (*F*) wird mit Palmöl gefüllt. In ihm sind zwei Walzen angeordnet, deren Bewegung eine solche ist, dass sie das Blech langsam durch das Fett hindurch in das Zinn befördern. In dem anderen Abtheil (*W*) wird das Zinn nur mit einer dünnen Schicht Fett bedeckt, um einer Oxydation vorzubeugen. Die Scheidewand verhindert natürlich einen Ausgleich der Höhendifferenz beider Fettlagen. Ferner befinden sich in dem Raum *W* über dem Zinn zwei Walzen, deren Bewegung eine derartige ist, dass sie das Blech nach Aussen bringen. Diese Walzen tauchen bis zur Hälfte in Tröge (*T*), die mit reinstem geschmolzenen Zinn gefüllt sind. Im Zinnkessel selbst befindet sich dann noch eine der oben beschriebenen Vorrichtung ähnliche Einrichtung, welche die in den Kessel hineinfallenden Bleche auffängt und bei Seite an eine Führungsleiste wirft, an der entlang sie dann durch einen Korb oder eine Platte gehoben werden können, um den Walzen in *W* zugeführt zu werden.

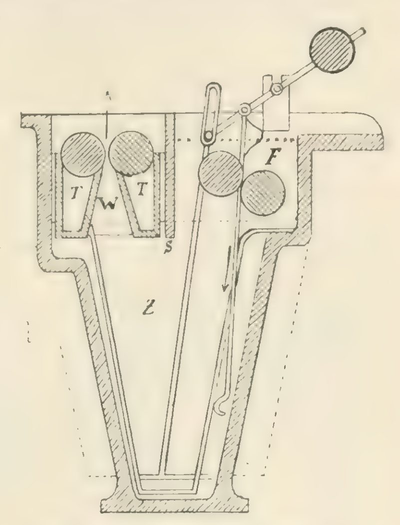


Fig. 110. Apparat zum Verzinnen.

Der Gang der Verzinnung gestaltet sich hierbei folgendermassen:

Die gebeizten Bleche werden vermittelst der Zuführungswalzen in *F* durch das Fett gedrückt, und zwar langsam, damit das Wasser Zeit hat, sich zu vergasen, gelangen in das Zinn auf den Korb und werden nach einiger Zeit mit demselben so weit gehoben, dass sie von den Walzen in *W* ergriffen werden. Diese führen dem Blech reinstes Zinn zu und egalisiren gleichzeitig die Oberfläche. Dass mit Hülfe dieser Vorrichtung ein zwar gutes, aber nicht bestes Weissblech erzielt wird, liegt auf der Hand; wo es aber auf Billigkeit ankommt, ist diese Methode zu empfehlen.

Eine noch einfachere Einrichtung wird in England zur Herstellung ganz ordinärer Bleche benutzt. Bei derselben findet ein ähnlicher Kessel mit Scheidewand Verwendung, wie er eben beschrieben wurde. Das rechte Abtheil ist aber bedeutend erhöht, enthält drei Walzenpaare, ist mit Fett gefüllt und dient als Walzkessel, durch den die fertigen Bleche den Apparat verlassen. Ueber dem linken Abtheil (*W*) ist ein Trichter angeordnet, der etwas in das Zinn hineinragt und welcher mit Löthwasser gefüllt ist, so dass aus diesem die Bleche unmittelbar in das Zinn eintreten. Der Trichter ist mit einer gusseisernen Platte bedeckt,

die einen Schlitz hat, durch welchen die Bleche eingesteckt werden. Im Zinn befindet sich ebenfalls eine Hebevorrichtung mit Korb, durch welche die verzinnten Bleche den Walzen zugeführt werden.

Zum Schluss möge noch eine Verzinnmaschine (Fig. 111 [D. 267, Taf. 24]) mit folgender Einrichtung erwähnt werden:

Der Zinnherd hat untenstehende Form; seine Länge beträgt 2 m, die Breite 1 m. Er wird durch den Kanal *K* in zwei Theile zerlegt (*B* und *A*), von denen jeder eine eigene Feuerung besitzt. Bei Inbetriebsetzung werden beide gleichzeitig benutzt. Wenn aber Theil *A* die erforderliche Temperatur von etwa 250° erlangt hat, so unterhält man das Feuer nur noch unter *B* und erhöht hier die Temperatur auf

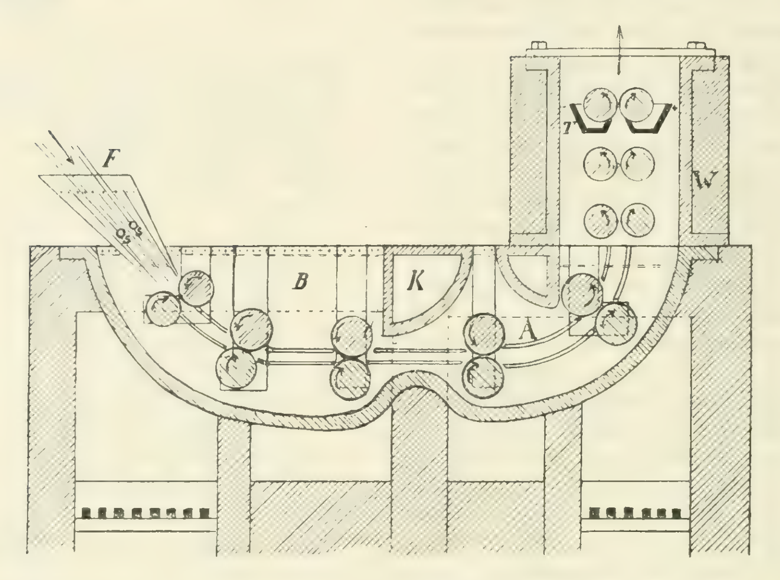


Fig. 111. Verzinnmaschine.

400°. In *A* sind zwei, in *B* drei Lagerböcke mit gleich grossen und mit gleicher Geschwindigkeit laufenden Walzenpaaren angeordnet. Die Lagerböcke sind durch an sie angegossene Rippen verbunden, welche als Führung für die Bleche dienen. Links ist ein trichterförmiger Fettkessel (*F*) oberhalb der Zinnschicht angebracht, welcher einige Centimeter tief in das Zinn eintaucht. In diesem Trichter sind drei feste Führungen vorgesehen, zwischen denen je zwei um *s* drehbare, federnde, weitere Führungen liegen, welche bis auf das Zinn reichen. Zwischen diesen und den festen Führungen wird je ein Blech eingesetzt und eins nach dem anderen in bestimmter Reihenfolge, indem man eine Führung niederdrückt, dem Zinn und den Walzen zugeführt. Jedes leere Abtheil wird sofort wieder beschickt. Man sieht, die Bleche verweilen so lange im heissen Fett, bis die Reihe an sie kommt, eine Zeit, welche hinreicht, um sie zu trocknen und vorzuwärmen. Der weitere Weg der Bleche ist aus der Zeichnung ohne Weiteres ersichtlich. Auf Abtheil *A* ist ein Walzkessel (*W*) mit bestem Fett aufgesetzt. In ihm befinden sich zwei Walzenpaare, welche den Zinnüberzug reguliren. Ueber den-

selben ist noch ein weiteres Paar angeordnet, welches zur Hälfte in Tröge (*T*) eintaucht, die mit reinstem Zinn gefüllt sind, wie sie a. a. O. bereits beschrieben wurden. Durch diese Walzen erhalten die Bleche vor ihrem Austritt die glänzende Verzinnung. Da bei dieser Maschine aber das Bürsten fehlt, so vermag sie nur minderwerthige Bleche zu liefern. Die Maschine wird vielfach zur Herstellung von Mattblech verwandt.

Nach den Veröffentlichungen des Kaiserlichen statistischen Amts in Berlin betrug die Produktion, Ausfuhr und Einfuhr in Weissblech:

I. Produktion von Weissblech.

Jahr	Aus Schweisseisen		Aus Flusseisen	
	Menge in kg	Werth in Mark	Menge in kg	Werth in Mark
1885	4900000	1943000	?	?
1886	4900000	1811000	?	?
1887	2900000	1139000	13800000	4737000
1888	600000	177000	17600000	6471000
1889	—	—	22300000	7791000
1890	—	—	21300000	8176000
1891	—	—	23500000	8298000
1892	700000	92000	26800000	8878000
1893	—	—	27400000	8740000
1894	—	—	31300000	9384000

II. Ausfuhr von Weissblech.

1892 . . . . insgesammt 340700 kg im Werth von 121000 Mark
1893 . . . . insgesammt 537500 kg im Werth von 191000 „
davon nach der Schweiz 121100 kg.

1894 . . . . insgesammt 316700 kg im Werth von 105000 „
davon nach der Schweiz 31600 kg.

1895 . . . . insgesammt 284400 kg im Werth von 90000 „
davon nach Oesterreich-Ungarn 26300 kg.

1895 (Jan.-Sept.) insgesammt 175200 kg im Werth von 48000 „
1896 (Jan.-Sept.) insgesammt 112700 kg im Werth von 31000 „
davon nach Russland 7300 kg.

III. Einfuhr von Weissblech.

1892 . . . . insgesammt 1234400 kg im Werth von 414000 Mark
1893 . . . . insgesammt 1226700 kg im Werth von 411000 „
davon aus Grossbritannien 1152900 kg.

1894 . . . . insgesammt 2040700 kg im Werth von 653000 „
davon aus Grossbritannien 1968000 kg.

1895 . . . . insgesammt 1439600 kg im Werth von 396000 „
davon aus Grossbritannien 1331800 kg.

1895 (Jan.-Sept.) insgesammt 1122600 kg im Werth von 258000 „
1896 (Jan.-Sept.) insgesammt 7916200 kg im Werth von 1821000 „
davon aus Grossbritannien 7805200 kg.

2. Das Verzinnen von Draht.

Das Verzinnen von Draht erfolgt in der Weise, dass man denselben reinigt und mit Hülfe mechanischer Kraft durch ein Bad aus geschmolzenem Zinn zieht. Die Einrichtung hiefür besteht in Folgendem:

Zunächst muss der Draht gebeizt werden. Es geschieht dies in einer der bekannten Beizflüssigkeiten, welche sich in Fässern in der Nähe

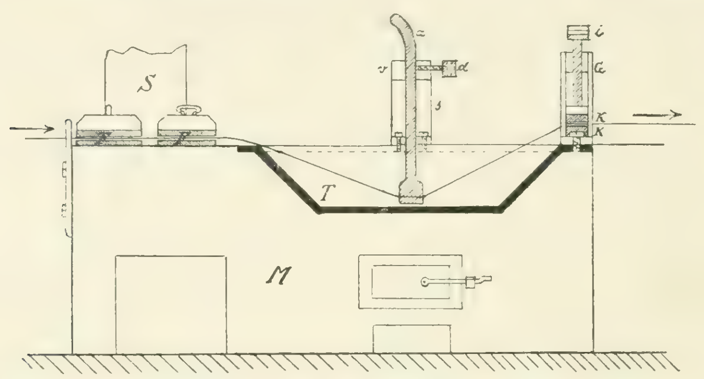


Fig. 112. Apparat zum Verzinnen von Draht.

des Verzinnungsherdes befinden. Hinter letzterem sind Kronen aufgestellt, auf welche der gebeizte Draht aufgelegt wird. Der Herd (Fig. 112 u. 113) ist ein längliches Mauerwerk (*M*), in welches schmale, tiefe Gefässe (*T*) aus Gusseisen eingemauert sind. Dieselben haben etwa 1 m Länge

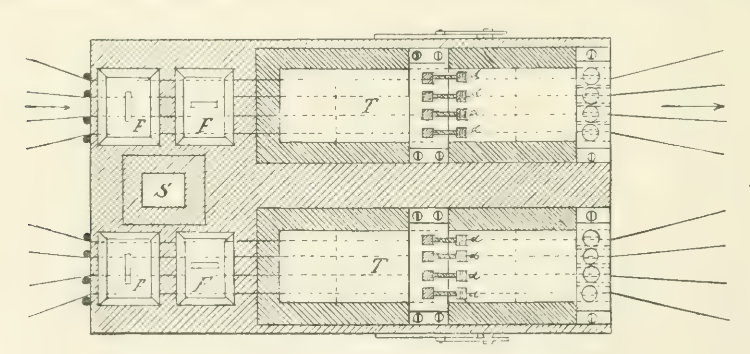


Fig. 113. Apparat zum Verzinnen von Draht. Querschnitt.

und $^1/_4$ m Breite, welche genügt, um gleichzeitig neben einander sechs Adern bequem hindurchführen zu können. In einen Herd sind in der Regel zwei Tröge eingelassen, von denen jeder eine besondere Feuerung besitzt. An jedem Trog sind in seiner Mitte zwei Streben (*s*) angeschraubt, die am oberen Ende ein Verbindungsstück (*v*) tragen. Durch dies letztere führen Stäbe (*a*) hindurch, welche durch Druckschrauben (*d*) festgestellt werden können und dazu dienen, die Drahtader in das Bad hineinzudrücken. Zu diesem Zwecke tragen dieselben am unteren Ende eine tiefe Führungsnute. Am vorderen Ende des Troges befindet sich

entweder ein passendes Zieheisen, oder, was vielleicht zweckmässiger ist, ein Gestell (*G*), auf dessen Boden eine Korkplatte (*K*) zu liegen kommt, auf welche durch eine Schraube (*i*) eine zweite ebensolche aufgepresst werden kann.

Bevor der Draht in das Zinn eintritt, muss noch die überschüssige Beize entfernt werden. Dies geschieht, indem man ihn zweimal durch Putzmaterial laufen lässt in der Weise, dass man auf den hinteren Theil des Herdes hinter einander zwei Filzlagen (*F*) legt, auf diese wiederum zwei gleiche Lagen und dieselben beschwert oder durch Schrauben zusammenpresst. Zwischen beiden Lagen geht der Draht hindurch.

Die Inbetriebsetzung geschieht folgendermassen:

Im Troge wird Zinn bester Qualität geschmolzen. Dabei ist dafür zu sorgen, dass die Temperatur den Schmelzpunkt des Zinns nicht erheblich übersteigt. Ist dieselbe zu hoch, so tritt in der Regel eine Oxydation der Verzinnung ein, welche die rein weisse Farbe des Zinns beeinträchtigt.

Nachdem der gebeizte Draht auf die Kronen aufgelegt ist, wird eine Ader nach der anderen genommen, über die untersten Filzlagen geführt und an dem mittleren Rahmen (*s*) vorläufig befestigt; dann werden die oberen Filzlagen aufgelegt und beschwert. Ist dies geschehen, so wird der Draht von Hand aus angezogen, durch die Korkschichten am vorderen Ende hindurchgenommen und an den zur Aufspulung des verzinnten Drahtes bestimmten Kronen angebracht. Diese sind ziemlich weit — mehrere Meter — von dem Ofen entfernt, so dass der Draht beim Passiren der Luftschicht genügend Zeit zur Abkühlung hat.

Jetzt werden die Adern in die Nuten der hochgestellten Stäbe (*a*) eingelegt und mit denselben tief in das Zinn eingedrückt. Nachdem alle Drähte auf diese Weise eingezogen sind, lässt man die Aufspulkronen laufen und zieht dadurch den Draht durch das Zinnbad hindurch. Ein geringer Zusatz von Aluminium zum Zinn hat sich als sehr vortheilhaft erwiesen.

Wird eine besonders glatte Oberfläche der Verzinnung verlangt, so genügt das Durchziehen durch das Zieheisen, bezw. den Kork nicht. Man kann sich dann mit Vortheil folgender Einrichtung von H. Roberts (D. R. P. 23027; D. 250) bedienen:

Auf dem vorderen Ende des Zinnbades, da, wo der Draht dasselbe verlässt, ist ein Kasten mit Schlackenwolle angebracht, welcher im Boden einen Schlitz trägt, durch den der Draht eintreten kann. In dem Kasten befinden sich zwei Paar mit wenigen schmalen Rippen versehene Walzen, welchen man eine den Draht zurückbefördernde Bewegung giebt. Sie berühren den Draht aber nicht, sondern haben den Zweck, die Schlackenwolle an denselben anzudrücken. Damit dies in möglichst ausgiebiger Weise geschieht, wirkt vor und hinter jedem Walzenpaar eine Stange, die durch eine an einer Welle ausserhalb des Kastens angebrachte Excentervorrichtung vor- und rückwärts bewegt werden kann. Am vorderen Ende der Stange im Kasten befindet sich ein Stopfer, der in einer Ausbohrung der Stange liegt und hinter welchem eine Feder wirkt. Dieser Stopfer hat den Zweck, ununterbrochen neues Putzmaterial heranzuholen und fest zwischen die Walzen zu pressen. Wenn der Druck der zugeführten Wolle eine gewisse Stärke

erlangt hat, bleiben die federnden Stopfer zurück, so dass auf diese Weise dem Zerreissen des Drahtes vorgebeugt ist. Das überflüssige, noch heisse Zinn wird durch diese Vorrichtung bis auf eine dünne, mit dem Draht eine Legirung bildende Schicht abgestreift, fällt auf den Boden des Kastens und fliesst durch den Spalt oder daselbst angebrachte Löcher in das Zinnbad zurück.

Oft kommt es vor, dass die Spannung des Drahtes eine derartige wird, dass derselbe zerreisst. Um dies zu vermeiden, kann man an der gefährdetsten Stelle eine Spannrolle (H. Roberts, D. R. P. 23025; D. 250) anbringen. Dieselbe wird zwischen zwei senkrechten Stangen auf und ab geführt, während am unteren Ende der Stangen zu beiden Seiten sich eine zweite und dritte feste Rolle befindet.

Der Draht wird unter der zweiten Rolle hergeführt, dann über Rolle eins gezogen und unter der dritten Rolle durchgenommen, um dann zur Aufspulvorrichtung zu gelangen. An der ersten Rolle ist nun mit einem Seil, welches über eine oben angebrachte vierte Rolle geht, ein Gegengewicht angebracht, welches den Draht spannt.

Tritt an irgend einer Stelle eine Stockung ein, so wirkt die Aufwickelvorrichtung ruhig weiter, wodurch die lose Rolle heruntergezogen und ihr Gegengewicht gehoben wird. Beträgt nun der Hub dieser Rolle z. B. 10 m, so müssen erst 20 m Draht verarbeitet sein, ehe Stockung des Ganzen und durch Weiterwirkung der Durchziehvorrichtung Zerreissen eintritt. Diese Zeit genügt in der Regel, da das Verarbeiten langsam vor sich geht, um das Hinderniss zu beseitigen oder den Antrieb abzustellen. Ist die Störung gehoben, so zieht das Gegengewicht die lose Rolle in die Höhe, und die Folge ist ein für kurze Zeit beschleunigtes Durchziehen des Drahtes durch das Bad. Diesem Uebelstande kann man dadurch abhelfen, dass man die lose Rolle durch ein an ihr befindliches Seil zurückhält und so lange allmälig nachlässt, bis die Rolle ihren höchsten Punkt erreicht hat.

Diese Spannrolle hat aber noch einen zweiten Vortheil. Wenn nämlich eine Ader abgelaufen ist, so kann man den Draht anhalten und an seinem Ende einen neuen befestigen, ohne dass eine Unterbrechung im Betriebe eintritt, da die Spannvorrichtung auch hier in Thätigkeit kommt. Ist keine Spannvorrichtung vorhanden, so muss der frisch aufgelegte Draht von Hand aus durch die verschiedenen Vorrichtungen hindurchgezogen werden, was eine wesentliche Störung und Zeitverlust bedingt.

Es ist selbstverständlich, dass für jede Ader eine Spannrolle vorhanden sein muss.

Schliesslich möge noch erwähnt werden, dass im Laufe der Zeit das Zinn eisenhaltig wird, indem sich eine schwer schmelzbare Eisen-Zinnlegirung bildet, welche zur Verzinnung nicht brauchbar ist. Ist von derselben reichlich vorhanden, so muss das Bad erneuert werden. Das gebildete sogen. Hartzinn kann bei Metallwaarenfabrikanten, besonders solchen, die Weissmetall verarbeiten, leicht abgesetzt werden.

Ueber Aus- und Einfuhr macht das Kaiserl. statistische Amt die folgenden Mittheilungen. Leider ist dabei nicht zwischen verkupfertem und verzinntem Draht unterschieden, so dass die gegebenen Zahlen sich auf beide zusammen beziehen.

Ausfuhr.

1894 insgesammt 85918000 kg im Werth von 12888000 Mark
davon nach

Belgien	1168300 kg	China	711500 kg
Dänemark . . .	610600 „	Japan	1154600 „
Grossbritannien . .	186978 „	Argentinien . .	23331300 „
Niederland . . .	16083 „	Brasilien	3408000 „
Portugal	11655 „	Brit. Nordamerika	423900 „
Schweiz	8847 „	Chile	1898200 „
Spanien	10279 „	Uruguay	3128900 „
Kapland	23311 „	Brit. Australien .	20424700 „

1895 . . . . insgesammt 89698600 kg im Werth von 13006000 Mark
1896 (Jan.-Sept.) insgesammt 62890200 kg im Werth von 9119000 „
davon nach

Belgien	271900 kg	China	464000 kg
Dänemark . . .	533900 „	Japan	2815400 „
Grossbritannien .	13484100 „	Argentinien . .	26777800 „
Niederland . . .	1422200 „	Brasilien	5257500 „
Portugal	1776200 „	Chile	2188500 „
Schweiz	792800 „	Uruguay	4865800 „
Spanien	670000 „	Brit. Australien .	18596900 „
Kapland	3128900 „		

1896 (Jan.-Sept.) insgesammt 69118000 kg im Werth von 10022000 Mark
davon nach

Belgien	2465700 kg (transit 1113600 kg)		
Grossbritannien .	11662100 „		
Niederland . . .	1588700 „ (transit 297500 „)		
Portugal	923200 „	Argentinien . . .	16280800 kg
Schweiz	609100 „	Brasilien	4188500 „
Spanien	337400 „	Chile	1187600 „
Kapland	1643500 „	Uruguay	4582000 „
Japan	35465 „	Brit. Australien .	13606600 „

Einfuhr.

1892 . . . . insgesammt 295900 kg im Werth von 44000 Mark
1893 . . . . insgesammt 331800 kg im Werth von 50000 „
davon aus Grossbritannien 191000 kg.
1894 . . . . insgesammt 314600 kg im Werth von 47000 „
davon aus Grossbritannien 207600 kg.
1895 . . . . insgesammt 498000 kg im Werth von 75000 „
davon aus Grossbritannien 356300 kg.
1895 (Jan.-Sept.) insgesammt 309700 kg im Werth von 46000 „
1896 (Jan.-Sept.) insgesammt 527200 kg im Werth von 79000 „
davon aus Grossbritannien 294100 kg.

3. Das Verzinnen von Drahtgeweben.

Das Verzinnen von starkem Drahtgewebe erfolgt so, dass man das Gewebe zunächst in eine Beize aus 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Salpetersäure ungefähr eine Minute lang hineinbringt, tüchtig spült und auf beiden Seiten tüchtig abreibt und Pech aufsiebt. Ist dies geschehen, so wird das Gewebe auf einem Rahmen aus verrostetem Eisen (welches kein Zinn annimmt) gelegt, auf dessen Kanten dünne Stäbchen angebracht sind, welche in die Maschen eingreifen und das Gewebe festhalten. Auf der Unterseite sind in den Diagonalen zwei sich kreuzende schmale Bleche angenietet, die nach unten etwas durchgebogen sind und bei kurzem Aufschlag federn, so dass das Gewebe in kräftige Schwingungen gerathen kann. Mit diesem Rahmen nun wird das

Gewebe in das geschmolzene Zinn eingetaucht. Die Temperatur des letzteren darf aber nicht so hoch sein, dass das verzinnte Sieb nach dem Herausnehmen gelbe Anlauffarben zeigt, wovon man sich durch eine eingetauchte Probe leicht überzeugen kann. Nach etwa einer Minute wird der Rahmen wieder aus dem Zinn herausgenommen und auf ein bereit stehendes Brett mit den federnden Diagonalstreifen aufgestossen, wobei in Folge der kräftigen Schwingung, welche das Blech macht, das Zinn abgeschleudert wird. Durch Walzen wird dann das Gewebe unter gelindem Druck geglättet.

Gewebe aus feinerem Draht nimmt man nach dem Beizen mit Hülfe von Walzen durch das Zinnbad und rollt sie nach dem Verlassen des Bades, und nachdem sie eine längere Luftstrecke passirt haben, auf.

4. Das Verzinnen von kleinen Massenartikeln.

Das Verzinnen von kleineren Gegenständen, z. B. von Schnallen, Nägeln, Stiften, Angeln u. s. w., wird entweder in Töpfen oder in rotirenden Trommeln vorgenommen. Die Manipulation hierbei ist folgende:

Man bringt die zu verzinnenden Sachen in grösserer Anzahl in den Topf oder die Trommel, bestreut dieselben mit Salmiak und giebt Zinn hinzu, und zwar in solcher Menge, dass es gerade hinreicht, um einen guten Ueberzug zu bilden. Es ist von Wichtigkeit, diesen Zusatz genau zu treffen, da bei zu wenig Zinn die Verzinnung zu wünschen übrig lässt, während bei grösserem Ueberschuss von Zinn die Gegenstände zusammenlöthen. Zahlen über das zuzusetzende Gewicht an Zinn lassen sich im Allgemeinen schwer geben und ist es lediglich Sache der Erfahrung, hier das Richtige zu treffen. Ist der Einsatz fertig, so wird erhitzt, und, wenn das Zinn geschmolzen ist und Salmiakdämpfe sich zu entwickeln beginnen, der Inhalt des Topfes tüchtig durch einander geworfen, bezw. bei Anwendung der Trommel diese langsam gedreht. Ist die Verzinnung beendet, so werden die Gegenstände ins Wasser geworfen und in Sägespähnen getrocknet; doch kann das Abkühlen mit Wasser auch unterbleiben, wenn man die Gegenstände kurze Zeit an der Luft aufschüttelt. Es leuchtet ein, dass die Verzinnung von Massenartikeln in rotirender Trommel den Vorzug verdient, weil der Arbeiter durch die Salmiakdämpfe weniger belästigt wird, und weil das Durcheinanderwerfen der Gegenstände gründlicher erfolgt.

In der Regel kommen dabei Trommeln zur Verwendung, bei welchen Dreh- und Trommelachse zusammenfallen. Es dürfte zweckmässiger sein, die Drehachse unter einem Winkel zur Trommelachse anzuordnen, da in diesem Falle das Durcheinanderwerfen nicht nur in der Drehrichtung, sondern auch nach den Seiten hin erfolgt, was entschieden von Vortheil ist; allerdings ist hiebei zu berücksichtigen, dass eine solche Trommel einen grösseren Aufwand an Kraft erheischt.

Ist die Trommel genügend vorgewärmt oder der erste Einsatz fertiggestellt, so geht das Verzinnen sehr schnell von Statten. Es erfordert gewöhnlich 2 bis 3 Minuten und kann nur durch einen geübten Arbeiter ausgeführt werden. Man handhabt die Trommel auch wohl so, dass man die Gegenstände, z. B. Angeln, hineingiebt und nun so lange dreht, bis dieselben blau angelaufen sind; dann erst giebt man

Salmiak und Zinn hinzu, worauf in wenigen Augenblicken das gewünschte Resultat erzielt wird. Auf diese Weise erreicht man ein sicheres Arbeiten, was von ganz besonderer Wichtigkeit ist, da es oft viel Zeit und Mühe erfordert, misslungene Einsätze zur Verzinnung wieder tauglich zu machen. Oft gelingt dies schon durch Zusatz kleiner Parthien zu neuen Einsätzen. Bei obigem Artikel beträgt der Einsatz gewöhnlich 2 bis 3 kg, mit einem Zusatz von etwa 30 g Zinn auf 1 kg.

5. Die Verzinnung gröberer Eisenwaaren.

Zu einer Einrichtung behufs Verzinnung gröberer Eisenwaaren gehört

1. ein Entfettungsgefäss mit den gebräuchlichen Entfettungsmitteln Soda, Pottasche oder Alkalilauge;
2. ein Beizfass mit einer Eisenbeize;
3. ein oder zwei Spülfässer mit reinem, wenn möglich fliessendem Wasser;
4. ein Tisch zum Abscheuern der Gegenstände mit Sand und Bürsten;
5. ein Ofen mit gusseisernem Topf zur Aufnahme des Zinns;
6. Sägemehl zum Abreiben der fertigen Gegenstände, bezw. für diesen Zweck ein Rollfass mit Sägespähnen.

Um möglichst wenig von den Dämpfen belästigt zu werden, welche aus den Schutzmitteln entweichen, die zur Deckung auf die Zinnoberfläche gegeben werden, bringt man über dem Ofen einen Trichter an, welcher die Dämpfe sammelt und zum Schornstein ableitet.

Die Gegenstände werden, wenn nöthig, zuerst entfettet, dann gebeizt, gewaschen, erforderlichen Falls noch mit Sand gebürstet, und kommen dann entweder auf Sieben in das Zinnbad oder werden lose in dasselbe hineingeworfen. Nach kurzer Zeit hat sich der Verzinnungsprozess vollzogen. Die lose eingebrachten Gegenstände werden dann mit durchlöcherten Löffeln ausgehoben und mit Sägemehl behandelt.

Auch hier bildet sich sehr bald die bereits mehrfach erwähnte, schwer schmelzbare Eisen-Zinnlegirung, welche hier ganz besonders nachtheilig wird, indem sie sich auf den zu verzinnenden Waaren absetzt und ihnen ein rauhes Aussehen giebt. Man hat vorgeschlagen, diese Legirung dadurch aus dem Bade zu entfernen, dass man kurze Zeit kalte Gegenstände in dasselbe einbringt, oder besser noch dadurch, dass man ein U-förmig gebogenes oder spiralig gewundenes Rohr, welches von kaltem Wasser durchströmt wird, eintaucht. Die schwerer schmelzbaren Legirungen, die leichter als das Zinn zur Krystallisation geneigt sind, scheiden sich dann in erster Linie auf dem Rohre, welches im Bade in steter Bewegung erhalten werden muss, ab, und können mit diesem ausgehoben werden. Ist dies geschehen, so erhält man wieder schöne glänzende Ueberzüge, während das Bad vorher unbrauchbare matte Produkte lieferte.

6. Das Verzinnen von Gusseisen.

Beim Verzinnen von Gusseisen stösst man auf Schwierigkeiten, wenn man den Prozess nach einem der genannten Verfahren vornehmen will, da der hohe Kohlenstoffgehalt des Gusseisens der Aufnahme von

Zinn hindernd in den Weg tritt. Eine gute Verzinnung lässt sich bei derartigen Gegenständen nur erzielen, wenn dieselben entweder sauber abgedreht oder mit Sandstein abgeschliffen sind, oder wenn der Kohlenstoffgehalt der Oberfläche vermindert ist. Letzteres geschieht nach Art des Temperns, indem die Gegenstände in Eisenoxyd und Braunstein eingebettet und längere Zeit hindurch geglüht werden. Diesem Glühen folgt nach dem Erkalten ein Beizen in verdünnter Schwefelsäure, der man zweckmässig etwas Zinnsalz zugiebt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser erfolgt dann das Verzinnen durch Eintauchen oder durch rasches Verreiben von Zinn mit Salmiak oder Chlorzinkammonium auf dem erwärmten Gegenstande.

Diese Verzinnung wurde früher ausser bei Stäben, Gittern u. s. w. bei gusseisernen Gefässen zur Anwendung gebracht, dürfte aber heute bei letzteren im Allgemeinen durch das Emailliren verdrängt sein.

7. Das Verzinnen von Blei.

Beim Verzinnen von Erzeugnissen aus Blei kommen hauptsächlich Platten und Rohre in Betracht.

a) Das Verzinnen von Bleiplatten wird so ausgeführt, dass man dieselben möglichst stark erwärmt und mit Harzpulver bestreut; indem dieses schmilzt, schützt es die vorher gut gereinigte Oberfläche vor Oxydation. Ist die Platte soweit vorbereitet, so verreibt man auf derselben mit einem Wergballen geschmolzenes Zinn und vollendet nach dem Erkalten die Arbeit durch Walzen.

Ein weiteres gebräuchliches Verfahren wird weiter unten beim „Plattiren“ besprochen werden.

b) Um Röhren zu verzinnen, schlug man früher einen der beiden folgenden Wege ein:

α) Man goss in die stark erwärmte Röhre Zinn und verrieb dasselbe mit einem Wischer aus Werg, den man in Harz herumgewälzt hatte. In gleicher Weise wurde dann die Aussenwandung des Rohres behandelt.

β) Man erwärmte das Rohr und überzog dasselbe auf Innen- und Aussenseite mit Kolophoniumpulver und liess es dann ein Bad aus geschmolzenem Zinn passiren.

Im Allgemeinen hat man diese Methoden wohl heute verlassen und stellt verzinnte Bleirohre mit Hülfe des Plattirens (siehe dasselbe) her.

8. Das Verzinnen von Zink.

Zink und Zinn vereinigen sich sehr leicht. Man kann die Verzinnung auf verschiedene Weise vornehmen, muss aber dafür Sorge tragen, dass die Gegenstände — hauptsächlich Bleche — gut entfettet und dekapirt sind.

a) Man taucht das reine Blech in ein mit Talg oder Palmöl bedecktes Zinnbad ein, hebt es nach einiger Zeit heraus und stellt es in ein mässig warmes Oelbad, um das Erkalten langsam von Statten gehen zu lassen. Das Abreiben des Fettes und das Poliren der Verzinnung erfolgt auf die bei der Herstellung des Weissblechs angegebene Weise.

b) Das Blech wird auf eine durch Kohlenfeuer erhitzte Eisenplatte gelegt und mit einer Harz- oder Fettschicht bedeckt. Alsdann

giebt man geschmolzenes Zinn auf und verreibt dasselbe in bekannter Weise mit einem Wergballen. Ist die Verzinnung vollendet, so wird das Blech gewendet und die andere Seite ebenso behandelt.

c) Man greift zur später beschriebenen Methode des Plattirens.

9. Silber-Zinn-Legirungen auf Eisenwaaren.

Silber-Zinn-Legirungen auf Eisenwaaren sind ebenfalls hergestellt worden. Man rühmt denselben nach, dass sie die auf galvanischem, durch Sud oder durch Anreiben hergestellten Silberniederschläge sowohl an Güte, Ansehen und Haltbarkeit, als auch durch Billigkeit bei weitem übertreffen. Zur Herstellung derselben bedarf man zweier Bäder. Das erste derselben enthält eine schwerer schmelzbare Silber-Zinn-Legirung mit 10 bis 20 % Silber, das zweite eine leichter schmelzbare mit 5 bis 10 % Silber. Die gut gereinigten Eisengegenstände werden in die erste Legirung eingetaucht und dann abgelöscht. Ist dies geschehen, so kommen sie in das zweite Bad und sollen in diesem ohne Weiteres Hochglanz erhalten.

Das Entzinnen.

Da Zinn ein verhältnissmässig werthvolles Metall ist und nebst seinen Verbindungen in den verschiedensten Industriezweigen eine ausgedehnte Verwendung erfährt, ist man bemüht gewesen, von Weissblechabfällen, die in grosser Menge zu haben sind, das Zinn in irgend einer Form und möglichster Reinheit wieder zu gewinnen. Die zu dieser Trennung gebrauchten Verfahren kann man in drei Gruppen scheiden.

1. Trennung des Zinns vom Eisen auf mechanischem Wege.

Dieselbe erfolgt durch Abschmelzen oder Abschleudern in der Wärme. Dieser Weg erscheint aber sehr wenig zweckmässig; denn eine vollständige Befreiung der Weissblechabfälle vom Zinn wird man auf diese Weise niemals erreichen können, da die bei der Verzinnung sich bildende Eisen-Zinn-Legirung mit der Unterlage so fest vereinigt ist, dass sie sich nicht abschleudern lässt.

Nach einem englischen Verfahren werden die Weissblechabfälle in einer rotirenden Trommel erhitzt und mit Sand gerollt. Nach erfahrungsmässig festgestellter Zeit wird der Inhalt der Rollfässer gesiebt und so die gebildeten Zinnkügelchen vom Sande getrennt.

2. Trennung des Zinns vom Eisen durch Elektrolyse.

Um die elektrolytische Verarbeitung von Weissblechabfällen haben sich besonders die Engländer verdient gemacht und ihre Errungenschaften sich durch Patente schützen lassen. Ihre Methoden scheinen aber praktische Bedeutung nicht erlangt zu haben und werden sie auch nicht erlangen können, da die Ausführung zu kostspielig wird, so dass es erübrigt, an dieser Stelle darauf einzugehen. Mehr Aussicht auf Erfolg schien eine Anlage von Gutensohn zu haben, welche von Siemens & Halske eingerichtet wurde und im Journal of the society of chemical industry 1885, S. 312 beschrieben ist. In seiner „Elektrometallurgie“ berichtet Borchers über dieselbe folgendermassen:

„Hier sollten Weissblechabfälle mit 3—9 %, im Durchschnitt mit 5 % Zinn mit Schwefelsäure bezw. Sulfaten als Elektrolyten verarbeitet werden, um neben Zinn Eisenvitriol und Eisenbeize zu liefern. Die Anlage sollte wöchentlich 6 Tonnen Weissblechabfälle verarbeiten. Den Strom lieferte eine Siemens'sche Dynamo von 15 Volt und 240 Amp., 8 PS. gebrauchend. Man arbeitete mit 8 Zellen, welche aus 50 mm dickem Holze, mit 3,5 mm starker Gummiausfütterung hergestellt und auf einer etwa 1 m hohen Arbeitsbühne angeordnet waren. Die Lichtenmaasse derselben waren: Länge 1500 mm, Breite 700 mm, Tiefe 1000 mm. An jeder Seite der Zersetzungszellen standen zwei zur Aufnahme der entzinnten Schnitzel bestimmte Behälter. Zur Lösung dieser Rückstände waren in einem höheren Flur des Gebäudes Lösegefässe aufgestellt. An diese schlossen sich die Konzentrationspfannen und die etwas tiefer stehenden Krystallisirgefässe für den Eisenvitriol an.

Die Weissblechabfälle werden mit grosser Sorgfalt, nicht zu fest und nicht zu locker, in kräftig gebaute Holzgitterkörbe von 1200 mm lichter Länge, 300 mm Breite und 850 mm Tiefe eingepackt; der Inhalt wog 60 bis 70 kg. In diese Masse sind während des Packens schmale Weissblechstreifen eingesetzt, die oben aus den Kästen hervorragen und zur Stromzuleitung dienen. Die Beschickung und Entleerung der Anodenkästen erfolgte zwei Mal täglich.

Die Kathoden bestanden aus verzinnten Kupferblechen von 1200 mm Länge, 950 mm Breite und 1,5 mm Dicke. Gegenüber den 8 Anodenkästen, von denen je einer in einer Zelle hing, waren 16 Kathodenbleche aufgehängt. Die Ränder der letzteren waren durch quadratische Kupferstreifen verstärkt. Seitlich wurden die Bleche durch Nuthen vorspringender Holzleisten geführt und in einer Entfernung von 100 mm von den Anodenkästen gehalten.

Zum Schutze der Gummiauskleidung der Zellen waren die Kanten der Anodenkästen und der Kathoden mit Gummirollen versehen. Kästen und Kathodenbleche konnten mit Hülfe eines über den Bädern laufenden Krahnes gehoben und gesenkt werden.

Der Elektrolyt besteht zu Beginn des Betriebes aus einer Mischung von 1 Raumtheil 60grädiger Schwefelsäure und 9 Raumtheilen Wasser.

Von dem gegebenen Strom von 240 Amp. erwartete man in 8 Bädern eine Gesammtfällung von annähernd 4,25 kg Zinn; doch wurde nur etwa die Hälfte erhalten. Ein grosser Theil der Stromarbeit geht auf die Lösung von Eisen und auf Wasserstoffentwickelung verloren. Alle 7 Wochen war der Elektrolyt mit Eisen vollständig gesättigt; die Lösung wurde dann auf Eisenvitriol verarbeitet.

Man löste auf elektrolytischem Wege nicht alles Zinn von den Abfällen ab, sondern schickte die letzteren, nachdem sie 5 bis 6 Stunden als Anoden fungirt hatten, zu der Vitriolanlage, wo sie unter Zurücklassung des noch vorhandenen Zinns leicht vollständig gelöst werden konnten.

Zur Verarbeitung von 3 Tonnen Weissblechabfall per Woche waren 3 bis 4 Arbeiter nöthig.

Man sieht, dass mit nicht sehr hoher Stromdichte gearbeitet wurde. Auf jedes der acht hinter einander geschalteten Bäder kamen 1,9 Volt und 240 Amp. Da von den beiden Kathoden nur die den Anoden zugekehrte Fläche in Betracht kommt, so betrug die wirksame Kathoden-

fläche 2 . 1,2 . 1,95 = 2,28 qm, die Stromdichte also wenig mehr als 100 Amp. per Quadratmeter. Dass unter diesen Verhältnissen auf die 8 Bäder 15 Volt, pro Bad also fast 1,9 elektromotorische Kraft verbraucht wurden, scheint bei löslichen Anoden mehr als nöthig.

Wie der Zinnschlamm, denn solcher kann unter diesen Bedingungen nur erwartet werden, weiter verarbeitet wurde, ist in dem Berichte nicht gesagt worden.

Wenn die Anlage 6 Tonnen Zinnabfälle, die anfangs genannte volle Leistungsfähigkeit der Einrichtung, wirklich verarbeitet, so bedeutet das neben der Zinnausbeute, die ja als solche und in Form von Zinnsalzen leicht abzusetzen ist, eine Nebenproduktion von etwa 28 Tonnen Eisenvitriol. Ob dieses Produkt, das nicht nur hier, sondern in zahlreichen anderen Hüttenwerken nebenbei gewonnen wird, und zu billigsten Preisen auf den Markt kommt, auch nur die Kosten der angewandten Schwefelsäure bezahlt, ist doch fraglich.

Dass aber, wenn man die Abfälle bis zu wirklicher vollständiger Entzinnung elektrolysiren wollte, ganz enorme Mengen von Eisen unnöthig mitgelöst werden würden, geht ja schon aus obigen Angaben hervor."

Die eingangs erwähnten englischen Patente benutzen als Elektrolyt Alkalihydrate, besonders Natronhydrat. Borchers hat in richtiger Würdigung der Vortheile dieser erwärmten Laugen, die bekanntlich Zinn schon ohne galvanischen Strom unter Wasserstoffentwickelung zur Lösung bringen und auf das als Anode zurückbleibende Eisen höchstens oberflächlich oxydirend wirken, die Versuche aufgenommen und macht auf Grund derselben in seinem genannten Werke über Elektrometallurgie folgende Angaben:

„Anfangs mit Lösungen von Natriumstannat unternommene Versuche ergaben keine befriedigenden Ergebnisse. Zinnoxydabscheidungen im Bade veranlassten baldige Betriebsunterbrechung. Eine 12 bis 15 %ige Kochsalzlösung mit bis zu etwa 5 % zinnsaurem Natron versetzt, lieferte weit bessere Resultate, wenn sie stets deutlich alkalisch gehalten wurde. Da nun aber freies Alkalihydrat auch ohne Elektricitätszufuhr Zinn zu lösen im Stande ist, so fand eine fortdauernde Anreicherung des Bades an Stannit statt. Um nun ein zu häufiges Absetzen des Bades zu verhüten, wurde mit einer mit einigen Prozenten Aetznatron versetzten Kochsalzlösung begonnen, welcher mit fortschreitender Anreicherung an Zinnoxyden Alkali nachgesetzt wurde. Zu Beginn des Betriebes ist die erforderliche elektromotorische Kraft eine sehr geringe; Zinn löst sich, wie gesagt, wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von 40 bis 50 ^{0} C. hat, fast von selbst. Aber je zinnleerer die Oberfläche der Blechschnitzel zu werden beginnt, je mehr also die Stromdichte, auf das noch vorhandene Zinn berechnet, zunimmt, desto höher natürlich der Kraftverbrauch, der sich zum Schlusse, selbst bei niedrigen Stromdichten (auf die sich stets gleich bleibende Kathodenfläche berechnet) bis zu etwa 3 Volt steigert. Anfangs ist die sogen. Badspannung selbst bei mehreren hundert Ampère per Quadratmeter Kathodenfläche weit niedriger. Durchschnittlich kam auch bei diesem Verfahren die erforderliche elektromotorische Kraft pro Bad auf 1,5 bis 2,0 Volt bei Stromdichten von nicht über 150 Ampère per Quadratmeter Kathodenfläche und bei Verringerung der Stromdichte auf die

Hälfte durch Parallelschaltung zweier gleichzeitig beschickten Bäder, sobald die Hauptzinnmenge gelöst war.

Die Endprodukte dieses Verfahrens sind Eisen, Zinn und geringe Mengen sogen. Präparirsalzes.

Was letzteres betrifft, so ist bereits erwähnt, dass der ursprüngliche Elektrolyt, die Aetznatron enthaltende Kochsalzlösung, sich allmälig mit Zinnoxyden anreichert, da besonders anfangs mehr Zinn gelöst, als gefällt wird. Die unbedingt nothwendige alkalische Reaktion des Elektrolyten wird durch Zusätze von Aetznatron aufrecht erhalten, und die Folge davon ist, dass schliesslich eine Lösung entsteht, welche, verdampft, ein dem Präparirsalz des Handels entsprechendes Salzgemisch liefern würde.

Etwaige Stannite werden theils beim Eindampfen und Calciniren, nöthigenfalls durch Zusatz von etwas Natronsalpeter, oxydirt. Das Präparirsalz des Handels ist ja ebenfalls ein Gemisch von Natriumstannat und Kochsalz, erhalten durch Vermischung einer Lösung von Zinnchlorid mit Aetznatron und Calciniren des durch Umsetzung entstandenen Salzgemisches.

Die Vortheile der zuletzt angedeuteten Arbeitsweise sind demnach kurz zusammengefasst folgende:

1. Gründliche Entzinnung der Weissblechabfälle; also Brauchbarkeit der Eisenblechrückstände.
2. Gewinnung reinen, eisenfreien Zinnes.
3. Die Möglichkeit, mit eisernen Gefässen zu arbeiten und diese als Kathode zu benutzen.
4. Die Möglichkeit, auch die Anodenkörbe aus Eisen, also einem sehr haltbaren Materiale, zu konstruiren."

3. Trennung des Zinns vom Eisen auf chemischem Wege.

Dieser Weg ist wohl der am häufigsten beschrittene. Es sollen daher einige der einschlägigen Verfahren einer kurzen Besprechung unterzogen werden. In den Berichten der österreichischen Gesellschaft zur Beförderung der chemischen Industrie (Donath und Müllner), in Dingler's Polytechnischem Journal, in vielen deutschen und englischen Patentschriften findet sich über diesen Gegenstand ein reiches Material und sind darin viele bezügliche praktische Erfahrungen und Vorschläge niedergelegt, deren Ausführbarkeit allerdings hier und da in Zweifel gezogen werden muss.

Das Prinzip dieser chemischen Trennung ist ein sehr einfaches. Man lässt auf die Weissblechabfälle verdünnte Säuregemische so lange wirken, bis das Zinn entfernt ist und fällt dann aus der erhaltenen Lösung das Zinn durch eingehängtes Zink aus.

In der Praxis gestaltet sich die Ausführung folgendermassen:

a) Eine Lösung des Zinns durch erwärmte Säure hat sich nicht als ökonomisch erwiesen. Man nimmt deshalb die Entzinnung am besten auf kaltem Wege vor. Für diesen Zweck empfiehlt sich ein Gemisch aus 10 Thln. roher Salzsäure, 1 Thl. konz. Salpetersäure und 10 Thln. Wasser.

Will man die Lösung beschleunigen, so nimmt man mehr Salpetersäure, wodurch aber das Verfahren vertheuert wird in Folge unnützen

Verbrauchs grösserer Säuremengen durch Lösung grösserer Eisenmengen, welche dann schwer zu umgehen ist. Mit 42 kg obigen Gemisches lassen sich 100 kg Weissblechabfälle vollständig entzinnen unter der Annahme, dass der Zinngehalt derselben 5 % beträgt. Es ist dies eine erfahrungsmässig festgestellte Mittelzahl, da der Zinngehalt der Bleche zwischen 3 % und 8 % schwankt und natürlich um so grösser ist, je dünner die Bleche sind.

Nachdem das Zinn gelöst ist, müssen die zurückgebliebenen Eisenschnitzel, welche, in Körben verpackt, in die Beize eingehangen waren, aus dieser entfernt und tüchtig gespült werden, damit sie weitere Verwendung finden können. Besonders gilt dies vom ersten Einsatz, wo die frische Säure noch energischer angreifen kann, während bei späteren Einsätzen ihre Wirkung eine geringere ist.

Die so erhaltene Zinnlösung wird mit etwa der vierfachen Menge Wasser verdünnt und dann mit Zinkabfällen zusammengebracht. Ist die Verdünnung unterblieben, so tritt in Folge der Einwirkung der noch stark sauren Flüssigkeit starke Erwärmung und Ausscheidung basischer Salze ein, die man vermeiden muss. Die durch das Zink ausgeschiedenen Zinnflocken werden in einem Sackfilter gesammelt und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser ausgewaschen. Zum Schluss überzeugt man sich, ob das Waschwasser auch keine Eisenreaktion mehr zeigt und wäscht erforderlichenfalls bis zum Verschwinden derselben weiter aus.

Am vortheilhaftesten hat sich nun die Weiterverarbeitung des so gewonnenen Zinns auf vielbegehrtes Zinnsalz erwiesen.

Will man das Zinn als solches gewinnen, so empfiehlt es sich, die Flocken gut auszupressen, auszuschleudern und an der Luft zu trocknen, wobei Verluste von Zinn durch Oxydation unvermeidlich sind. Nächstdem wird das Zinn mit Theer zu einer teigigen Masse angemacht und mit 10 bis 15 % Zinngranalien niedergeschmolzen, wobei der Theer reduzirend wirkt.

b) Ein anderes Verfahren (F. H. Reinecken, D. 256) geht darauf hinaus, das Zinn unmittelbar in zinnsaures Natrium umzuwandeln und nebenher Ammoniak zu gewinnen. Zu diesem Zwecke werden die Weissblechabfälle in gut verschlossenen Apparaten mit Natronlauge und Natriumnitrat behandelt, wobei sich die beiden genannten Stoffe bilden. Hiebei ist die Entzinnung keine vollständige und kann eine weitere Behandlung mit Säuren erfolgen, um sämmtliches Zinn in Lösung zu bringen, aus welcher es dann durch Zink ausgeschieden wird.

c) Ferner hat man versucht, Weissblechabfälle mit einer heissen Lösung von Bleioxydnatrium (D. 249) zu behandeln. Hiebei resultirt zinnsaures Natrium und Bleischwamm. Diesen letzteren lässt man mittelst einer Schnecke langsam eine glühende Eisenretorte passiren. In dieser oxydirt er sich zu Bleioxyd, welches man durch Kochen mit Natronlauge in Bleioxydnatrium verwandelt und dem Betriebe wieder zuführt.

d) Ein neueres Verfahren umgeht die Verwendung des Zinks zur Ausfällung des Zinns und benutzt zu diesem Zwecke einen Theil des beim Entzinnungsverfahren gewonnenen Eisens. Eine solche Fällung ist aber nicht möglich in saurer Lösung, wohl aber in völlig neutraler, das Zinn als Oxydul enthaltender Lösung. Die geringsten Spuren von Säure oder Oxydsalzen verhindern die Fällung. Einen solchen Grad

der Neutralisation erreicht man dadurch, dass man die zunächst saure Zinnlösung mit frischen Weissblechabfällen und entzinnten, stark gerosteten Eisenschnitzeln stehen lässt. Versuche, die Zinnlösung auf andere Weise zu neutralisiren, etwa durch Soda oder Natronlauge, führten zu keinem Ergebniss.

Das einzuschlagende Verfahren ist folgendes:

Da in vielen Fällen die Weissblechabfälle den Entzinnungsanstalten mit Lack überzogen angeliefert werden, so muss dieser zunächst entfernt werden. Ist ein kontinuirlicher Grossbetrieb eingerichtet, so kann man sich hiezu der Beizeinrichtungen bedienen, wie sie beim Verzinnen von Eisenblech beschrieben wurden. Die Abfälle werden mit den daselbst erwähnten Körben in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,7 bis 1,8, die durch Dampf auf etwa 100° erhitzt ist, eingetaucht. Durch diese erfolgt die Lösung des Lacks in kurzer Zeit. Alsdann gelangen die Schnitzel unverzüglich in die Bottiche, welche für die Auflösung des Zinns bestimmt sind. Dieselben enthalten entweder verdünnte Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd bezw. Eisenhydroxyd oder saure Eisenoxydlösung oder saure Zinnoxydlösung.

1. Lösung in Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd.

Die Weissblechabfälle werden in passendem Verhältniss mit stark gerosteten Eisenschnitzeln gemischt und in die 15 bis 20 %ige Schwefelsäure enthaltenden Bottiche eingehangen. Nach 6 bis 24stündiger Einwirkung — je nach Temperatur und Gehalt der Lösung an freier Säure — ist der Zinnüberzug verschwunden und sämmtliche Schnitzel zeigen die graue Farbe des reinen Eisens, während sich in der Lösung nur Oxydulsalze befinden. Dies Einbringen von frischen Weissblechabfällen mit gerosteten Eisenabfällen wird so oft wiederholt, bis sich nichts mehr löst. Eine besondere Neutralisirung ist hiebei überflüssig.

2. Lösung in saurer Eisenoxyd- oder Zinnoxydlösung.

Die Körbe mit den entlackten Weissblechschnitzeln werden in Bottiche eingehangen, welche mit saurer Eisenoxydlösung oder an deren Stelle auch mit saurer Zinnoxydlösung gefüllt sind. In diesen löst sich der Zinnüberzug unter Reduktion der Eisenoxyd- bezw. Zinnoxydsalze in wenigen Stunden auf (B. Schultze, D. 276). Ist dies geschehen, so werden die Körbe ausgehoben, mit Wasser tüchtig gespült und ihres Inhalts entleert. Etwa unentzinnt gebliebene Schnitzel werden ausgelesen und entweder frischen Weissblechabfällen zugegeben oder im Freien dem Rosten ausgesetzt. Die Oxydation erfolgt erst oberflächlich, schliesslich durch die ganze Masse des Bleches hindurch. Das so gebildete Eisenoxyd wird dann zur Herstellung neuen Lösungsmaterials verwendet.

Das Einbringen neuer Weissblechabfälle geschieht so oft, als der Zinnüberzug noch leicht in Lösung geht. Geschieht dies nicht mehr, so entlässt man den Inhalt in die Neutralisirungsgefässe. Diese sind mit Zinn und Eisenoxyd (erwähntem Rost) beschickt, welche eine vollständige Neutralisation bewirken und die Bildung der Oxydulsalze veranlassen.

Bei den in beiden Fällen erhaltenen Lösungen kann jetzt die Ausfällung des Zinns beginnen. Man giebt in dieselben entzinnte Eisen-

schnitzel. Indem sich dieselben lösen, scheidet sich das Zinn langsam, aber vollständig, theils in Pulverform, theils in silberglänzenden Krystallblättchen ab.

Das so gewonnene Zinn wird dann in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet, während die Eisensalzlösung ebenfalls weitere Verwendung finden kann.

Manchmal enthalten die Weissblechabfälle auch solche von Zink. Diese müssen vor der Entzinnung entfernt werden. Zu diesem Zweck taucht man die Schnitzel zunächst in besondere Entzinkungsbottiche, welche verdünnte Schwefelsäure enthalten und lässt sie so lange darin, bis die Wasserstoffentwickelung nachlässt, worauf sie in die heisse Säure zur Entfernung des Lacks gebracht werden.

II. Das Verzinken.

Die Objekte, welche für die Verzinkung in Betracht kommen, sind dieselben wie beim Verzinnen — Blech, Draht, Drahtgewebe und kleinere Artikel. Die Vortheile der Verzinkung gegenüber dem Verzinnen sind bereits eingangs hinreichend gewürdigt worden, so dass es erübrigt, hier nochmals darauf einzugehen.

1. Das Verzinken von Eisenblech.

Die Arbeit des Verzinkens zerfällt in drei Abschnitte:

a) Das Vorbereiten der Bleche.
b) Das Verzinken derselben.
c) Die Nachbehandlung.

a) Die Vorbereitung der Bleche.

Die Vorbereitung der Bleche zum Verzinken wird genau so vollzogen, wie sie beim Verzinnen geschildert wurde. Auch hier ist peinliche Sauberkeit der Bleche für das Gelingen von grösster Bedeutung. Während man aber beim Verzinnen die Bleche unmittelbar nach dem Waschen zum Zinnherde bringen konnte, muss beim Verzinken noch eine weitere Operation voraufgegangen sein, nämlich ein Behandeln mit Lötwasser. Diesem giebt man in der Regel folgende Zusammensetzung: 100 l Wasser, 100 l Salzsäure, 6 kg Chlorzink, 3 kg Salmiak.

Diese Beize lässt man auf den Blechen eintrocknen und bringt letztere dann erst zum Verzinken.

b) Das Verzinken der Bleche.

Das Zinkbad befindet sich in einem der Grösse der Bleche angepassten Kessel und soll aus möglichst reinem Zink bestehen, dem man mit Vortheil einen ganz geringen Prozentsatz Aluminium zusetzt. Beim Anheizen ist darauf zu achten, dass das Zink die richtige Temperatur besitzt und leicht flüssig ist. Beides ist für die Erzielung einer tadellosen Verzinkung und für ein flott vorangehendes Arbeiten erste Bedingung und sollten daher nur geübte Leute damit betraut werden. Da bei dieser erforderlichen hohen Temperatur das Zink sich an seiner Oberfläche stark oxydiren würde, so bedeckt man dasselbe mit Salmiak.

Um ein Blech zu verzinken, wird es mit Zangen ergriffen und einige Sekunden in das geschmolzene Zink eingetaucht. Verweilen die Bleche längere Zeit im Bade, so bildet sich ein starker Ueberzug einer Eisen-Zinklegirung von grosser Sprödigkeit, welche der späteren Bearbeitung Schwierigkeiten entgegensetzt, indem beim Biegen unfehlbar ein Abspringen der Verzinkung erfolgt.

Ist ein — in der Regel gusseiserner — Schmelzkessel längere Zeit im Gebrauch, so stellen sich dadurch, dass das Zinn grosse Neigung hat, mit dem Eisen eine Legirung einzugehen, verschiedene Uebelstände ein:

1. Ist eine Anzahl Bleche in dem Bade verzinkt, so hat das Zink eine grössere Menge Eisen aufgenommen. Die gebildete Legirung — sogen. Hartzink — besitzt einen höheren Schmelzpunkt und ein höheres spez. Gew. als das reine Zink. Sie sammelt sich am Boden des Kessels an und trägt zur Verzinkung wenig oder gar nichts mehr bei, was mit einem Zinkverlust gleichbedeutend ist. Während der Arbeit ist diese Legirung in dem ganzen Bade suspendirt, und es bedarf eines grösseren Aufwandes an Brennmaterial, um dem Bade die nöthige Dünnflüssigkeit zu erhalten. Die im Bade schwimmenden Hartzinktheilchen setzen sich ferner auf den zu verzinkenden Blechen nieder, so dass diese nicht glatt bleiben, sondern eine rauhe Verzinkung aufweisen.

Um dieses Hartzink zu entfernen, lässt man nach Beendigung einer Schicht das Bad langsam erkalten; dabei scheidet sich die Legirung zuerst aus, sinkt in dem noch flüssigen reinen Metall zu Boden, kann ausgeschöpft und zu gröberen Zinkgusswaaren verarbeitet werden.

2. Durch die Eigenschaft des Zinks, sich mit Eisen leicht zu legiren, wird auch der nicht gerade billige Schmelzkessel in Mitleidenschaft gezogen. Seine Wandungen werden immer dünner (das hiebei gebildete Hartzink gelangt wiederum ins Bad), bis dieselben eines Tages durchlöchert sind, so dass der Kessel ersetzt werden muss.

Letzterem — dem Durchschmelzen der Kessel — hat man auf mannigfache Weise abzuhelfen gesucht; entweder dadurch, dass man die Innenwand derselben mit widerstandsfähigen schützenden Ueberzügen versah, oder dadurch, dass man von der Verwendung eiserner Schmelzgefässe ganz absah und in die betreffenden Oefen solche aus feuerfestem Steinmaterial einbaute.

Zur Hervorbringung genannter schützender Ueberzüge hat man u. a. folgende Wege eingeschlagen:

a) Man giebt etwas Wasser in den Schmelzkessel und lässt dasselbe verdunsten; dabei bildet sich eine Isolirschicht, welche aus Eisenoxyd besteht. Von Zeit zu Zeit muss dieselbe nach dem Entleeren des Zinks auf ihre Beschaffenheit kontrolirt werden. Zeigen sich blanke Stellen, so ist Verzinkung eingetreten. In diesem Falle erhitzt man den Kessel zur Oxydirung des Zinks ziemlich stark und wiederholt die Wasserbehandlung. Der Erfolg dürfte jedoch ein sehr zweifelhafter sein, da die Oxydationsschicht keinen innigen Zusammenhang besitzt.

b) Man bereitet eine dünne Lösung von Wasserglas und rührt in dieselbe so viel Lehm oder Thon ein, dass die Lösung milchig erscheint. Mit dieser Emulsion bestreicht man die Innenwand des Kessels mehrmals, wobei man Sorge tragen muss, dass der neue Anstrich erst erfolge, wenn der vorangehende trocken ist. Man wiederholt dies so oft,

bis das Eisen nicht mehr durchschimmert und erwärmt nach dem Trocknen den Kessel auf etwa 100°, um die letzten Spuren Feuchtigkeit zu entfernen. Jetzt kann man Zink einbringen und den Kessel dem Betrieb übergeben. Beschädigungen der Schicht, z. B. durch Aufstossen der Gegenstände, müssen natürlich sorgfältig vermieden werden, was aber im Betriebe wohl seine Schwierigkeiten haben dürfte, aber

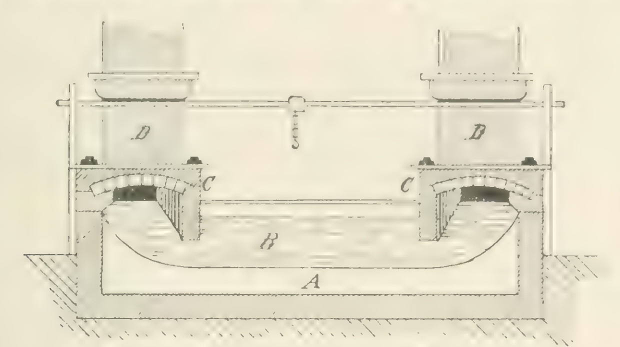


Fig. 114. Ofen zum Verzinken von Eisenblech.

dadurch verhütet werden kann, dass man auf die Isolirschicht oxydirte Eisenplatten auflegt.

Man sieht leicht, dass beide Vorschläge der Praxis nur in geringem Maasse Genüge leisten. In vollkommenem Maasse thut dies folgende Ofenkonstruktion (Fig. 114 und 115) mit nichtmetallischer Schmelzpfanne,

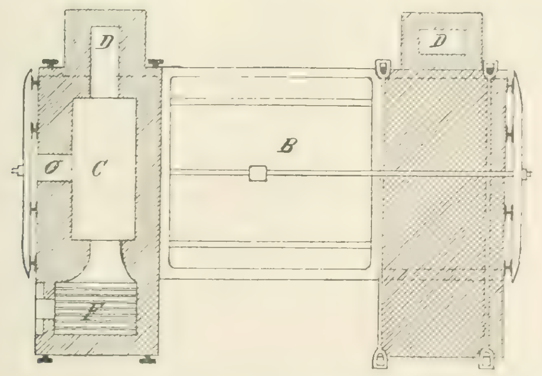


Fig. 115. Ofen zum Verzinken von Eisenblech. Querschnitt.

deren Einrichtung aus beigefügter Zeichnung leicht ersichtlich ist. *A* ist die Sohle der Schmelzpfanne, bestehend aus feuerfestem Thon, *B* ist das in ihr befindliche geschmolzene Zink. *C* sind zu beiden Seiten angeordnete Feuerzüge, deren nach innen zu gelegenen Wandungen einige Centimeter in das geschmolzene Zink eintauchen, so dass der Abschluss der Kanäle nach unten durch das Zink erfolgt, *D* sind Schornsteine, in welche die Kanäle *C* münden. Die Feuerungen (*F*) liegen tiefer und nach vorn. Ihre Flamme durchstreicht die Kanäle und erwärmt das Zink von oben genügend stark, um der ganzen Menge die passende Temperatur zu geben. *O* sind verschliessbare Oeffnungen, welche seit-

lich in den Kanälen angebracht sind und welche dazu dienen, neues Zink einzubringen und etwa angesammelte Verunreinigungen abzuziehen.

Ueber dem Zinkbad befindet sich gewöhnlich noch eine Hebevorrichtung für zu verzinkende Gegenstände.

Wie beim Verzinnen, so ist auch hier die Egalisirung der Zinkschicht des Bleches von grosser Wichtigkeit. Man hat in Folge dessen in den Zinkbädern ebenfalls Walzen angeordnet in ähnlicher Weise, wie wir dies beim Verzinnen gesehen haben, so dass die Beschreibung einer derartigen Einrichtung hier unterbleiben kann. In diesem Falle ist aber die Anzahl der Walzenpaare eine geringere.

Was die Stärke der Zinkschicht auf dem Bleche betrifft, so schwankt dieselbe je nach der Länge der Eintauchzeit zwischen 0,06 und 0,043 mm, was einem Aufwande von 45 bis 300 g Zink pro Quadratmeter Fläche entspricht.

c) Die Nachbehandlung der verzinkten Bleche.

Wenn die Bleche das Zinkbad verlassen haben, wirft man sie in manchen Betrieben sofort in kaltes Wasser. Hiedurch aber werden sie hart und zu manchen weiteren Verarbeitungen weniger tauglich. Man sollte daher diese plötzliche Abkühlung nach Möglichkeit vermeiden. Zweckmässig legt man die Bleche in heisses Wasser oder noch besser in erwärmtes Palmöl, um eine hinreichend langsame Erkaltung herbeizuführen. Allerdings wird durch dies Einlegen des Bleches in Oel das Verfahren kostspieliger, insofern als die Fettschicht, welche auf dem Bleche haften bleibt, wieder entfernt werden muss. Dies geschieht durch Waschen desselben mit dünner Lauge und nachherigem Abreiben mit weichen Lappen. Wenn dadurch auch das Blech etwas vertheuert wird, so ist es dafür aber auch tadellos weich, so dass es zu allen weiteren Verwendungen gleich tauglich ist.

2. Das Verzinken von Draht.

Beim Verzinken von Draht kommen hauptsächlich drei Methoden in Betracht.

a) Man benutzt genau die gleiche Einrichtung, wie sie beim Verzinnen von Draht angegeben wurde, so dass an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen zu werden braucht. Das Zink erfordert natürlich eine wesentlich höhere Temperatur wie das Zinn und muss für jede Schmelzpfanne, wenn Verzinken und Verzinnen, wie es oft geschieht, neben einander betrieben werden, eine besondere Feuerung vorgesehen sein. Auch hier ist es wichtig, dass die Temperatur weder zu hoch noch zu niedrig sei und dass der Draht genügend schnell durchgezogen werde. Das sich bildende Hartzink ist ebenfalls sehr störend und muss der Einsatz, wenn letzteres überhand genommen hat, erneuert werden. Ein Zusatz von wenig Aluminium zum Zink hat sich für die Farbe als sehr vortheilhaft erwiesen.

b) Manchmal wird die Verzinkung auch so vorgenommen, dass man die Drahtrolle beizt, in geschmolzenes Zink eintaucht und nach dem Herausnehmen das überschüssige Zink abschleudert. Das Aussehen des so gewonnenen Produktes ist aber das denkbar schlechteste, und es ist unerlässlich, den Draht nach dem Verzinken nochmals durch

ein Zieheisen ohne Streckung hindurch zu nehmen, nachdem man ihm auf etwa 150° erwärmt hat.

c) Ein weiteres — amerikanisches — Verfahren lässt den Draht in der beim Verzinnen angegebenen Weise eine ganze Reihe von Gefässen passiren. Vor der Trommel, auf welche der zur Verzinkung bestimmte Draht gelegt wird, steht ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure, dann folgt ein Trog mit Wasser zum oberflächlichen Abspülen, dann ein solcher mit dünner Kupfervitriollösung, dann einer mit Salmiak-Chlorzinklösung und erst dann kommt das Zinkbad. Der aus dem Zinkbade kommende Draht passirt ein mit kochendem Wasser gefülltes Gefäss, wird nach dem Verlassen desselben durch ein Zieheisen ohne Streckung genommen und als fertige Waare auf einer Trommel gesammelt.

3. Das Verzinken von Drahtgeweben.

Das Verzinken von Drahtgeweben wird in gleicher Weise wie beim Verzinnen vorgenommen, nur dass hier die Temperatur des Zinkbades eine entsprechend höhere ist. Es erübrigt also, an dieser Stelle nochmals näher darauf einzugehen.

4. Das Verzinken kleinerer Gegenstände.

Zum Verzinken kleinerer Gegenstände bedient man sich eines Topfes mit geschmolzenem Zink, welches zum Schutze gegen Oxydation mit Fett, Chlorzink oder Salmiak bedeckt ist. Nachdem durch Beizen, Bürsten mit Sand u. s. w. für möglichste Reinheit der Oberfläche gesorgt ist, werden die Objekte in Löthwasser, dessen Zusammensetzung bei der Verzinkung der Bleche angegeben wurde, eingetaucht. Alsdann gelangen sie entweder auf einem Siebe in das geschmolzene Zink oder werden in dasselbe hineingeworfen, um nach einiger Zeit mit einem Sieblöffel wieder herausgeholt zu werden.

Nach dem Verzinken werden die Gegenstände auf Siebe gelegt und über den Schmelzpunkt des Zinks erhitzt, so dass überschüssiges Zink abtropft. Alsdann muss durch Einlegen derselben in heisses Wasser für möglichst langsame Abkühlung gesorgt und ferner mit Sägemehl die Fettschicht fortgenommen werden.

Der Zinkkessel wird zweckmässig durch eine Scheidewand, welche nur wenige Centimeter in das Zink eintaucht, in zwei Theile zerlegt. Der eine — grössere — Theil dient zum Einsetzen der Waare, während der andere Unreinigkeiten aufnehmen soll, welche vom ersten Abtheil abgeschöpft werden, so dass das Verzinkungsbad stets eine blanke Oberfläche besitzt.

Neben den erwähnten Schutzdecken für das geschmolzene Zink, hat man eine solche aus flüssigem Aluminium vorgeschlagen, welche alle guten Eigenschaften der hiefür gebräuchlichen Mittel besitzen soll, ohne ihre Nachtheile mit sich zu bringen. Da der Schmelzpunkt des Aluminiums wesentlich höher liegt, als der des Zinks, so wird das geschmolzene Aluminium auf das Zinkbad aufgegossen. So soll es gelingen, „die Oxyd- und Hartzinkbildung auf ungefähr die Hälfte herabzumindern, welche bei dem bisherigen Verfahren in Abfallstoff verwandelt wurde“. Ausserdem soll sich dadurch ein sehr feiner Ueberzug auf den zu verzinkenden Gegenständen bilden.

5. Das Verzinken von Gusseisen.

Zur Verzinkung von Gusseisen sind dieselben Vorsichtsmassregeln erforderlich, wie sie beim Verzinnen desselben angegeben wurden. Hier müssen die gereinigten Gegenstände vor dem Einbringen in das Bad noch mit dem erwähnten Löthwasser behandelt werden. In den meisten Fällen wird man gut thun, die Objekte zuerst zu verzinnen und sie darauf erst mit einer Zinkschicht zu versehen.

Oft verwendet man zum Verzinken nicht reines Zink, sondern Legirungen desselben mit Blei allein oder mit Blei und Zinn, welche grössere Geschmeidigkeit und bessere Dehnbarkeit in der Kälte besitzen. Eine empfehlenswerthe Legirung, die aber wesentlich theurer ist, als reines Zink, besteht aus 100 kg Zink, 30 kg Blei, 70 kg Zinn.

Als Zusatz neben dem bereits erwähnten aus Aluminium hat man auch einen solchen von 0,005 bis 1% Antimon vom Gesammtgewicht des Zinkbades empfohlen. Ist dasselbe bleifrei, so haben sich 0,01% Sb bewährt. In diesem Bade behandelte Waaren sollen eine besonders schöne, glatte Oberfläche besitzen, welche um so glänzender ist, je höher in obiger Grenze der Antimongehalt ist.

Diese Art der Verzinkung — Eintauchen der Gegenstände in geschmolzenes Zink — ist jedoch nicht für alle Artikel gleich geeignet; u. a. nicht für federnde Gegenstände, da diese ihre Federkraft einbüssen; für Schrauben, da das Gewinde nachgeschnitten werden muss, oder für solche Objekte, bei denen ein Nacharbeiten der mehr oder weniger rauhen Oberfläche erforderlich wird. Hier tritt die Verzinkung auf galvanischem Wege in ihr Recht.

III. Das Verbleien.

Das Verbleien wird in weit geringerem Umfange betrieben als Verzinnen und Verzinken, wohl aus dem Grunde, dass das Blei zu weich, der Ueberzug ohne Ansehen, die Ausführung des Verbleiens (abgesehen von dem später zu beschreibenden Plattiren mit Blei) eine umständliche ist und es in der Regel zweckmässiger sein dürfte, gegebenenfalls Bleiplatten zu verwenden.

Eine Verbleiung kann nicht dadurch erreicht werden, dass man die Gegenstände in geschmolzenes Blei eintaucht. Man führt dieselbe so aus, dass man die Objekte — hauptsächlich kommen Bleche in Betracht — in bekannter Weise reinigt und dann längere Zeit mit Stahlbürste und Löthwasser tüchtig bürstet; dann bestreicht man sie nochmals mit Löthwasser, lässt sie etwa eine Stunde mit demselben liegen, erhitzt sie darauf über den Schmelzpunkt des Bleis und giesst solches auf. Dieses verreibt man nun so lange mit einer Stahlbürste, bis eine innige Vereinigung mit der Unterlage stattgefunden hat. Bleche, die nach diesem Verfahren verbleit sind, sollen in alle Formen gebogen und gewalzt werden können, ohne dass eine Lösung der Bleischicht zu befürchten wäre. Es erweist sich indessen als vortheilhafter, dem Verbleien eine Verzinnung voraufgehen zu lassen.

Man hat sich zum Verbleien auch des Hartbleies oder anderer Legirungen bedient, und die Arbeit dann so ausgeführt, dass man das

Eisen mit einer der gewöhnlichen Beizen, in welche man Zink eingelegt hatte, behandelte und dann in eine geschmolzene Legirung von 125 kg Blei, 30 kg Zinn, 10 kg Kupfer, 10 kg Antimon eintauchte, welche auf dem Eisen haftete.

Plattiren.

Unter Plattiren oder Plättiren versteht man die Vereinigung zweier verschiedenen Metalle durch Aufeinanderwalzen. Dieselbe erfolgt dabei entweder direkt, oder, unter Zuhülfenahme einer Zwischenlage von Zinn, durch Löthung.

Das Plattiren wird sowohl auf Blech wie auch auf Draht und fertigen Gegenständen angewendet und hat den Vortheil, dass die Stärke der Metallauflage sich in den weitesten Grenzen reguliren lässt. Wo seine Anwendung möglich ist, ist sie der Plattirung auf galvanischem Wege unbedingt vorzuziehen, da letztere sich mit dünneren Ueberzügen begnügen muss und des öfteren auch theurer wird. Andererseits wieder bildet manchmal das galvanische Verfahren die einzige Möglichkeit der Plattirung; man denke nur an die Vernickelung des Zinkblechs, einen Prozess, welcher durch Aufwalzen beider Metalle noch nicht durchgeführt wurde. Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse beim vernickelten Eisenblech, bei welchem durch Aufwalzen von Nickel jede gewünschte Stärke des Ueberzugs lieferbar ist, während, wenn bei der Vernickelung auf galvanischem Wege eine gewisse Dicke der Auflage erreicht ist, ein Abblättern bezw. Rauhwerden selbst bei sorgfältigster Regulirung der Stromstärke und genauester Innehaltung der Stromdichte und Badtemperatur stattfindet. Da überdies der galvanische Weg theurer wird, so wird man galvanisch vernickeltes Eisenblech vergebens im Handel suchen.

Beim Bekleiden von Draht mit einem Edelmetall liegen die Verhältnisse meist so, dass der Unterlage nur ein ganz dünner Ueberzug gegeben wird, so dass hier das Galvanisiren mit dem Plattiren gleichen Schritt zu halten vermag. Das Ueberziehen von Stahldraht mit Messing oder Kupfer erfolgt dagegen wieder vortheilhafter durch Plattiren, da beim galvanischen Vermessingen nur ein dünner Ueberzug gegeben werden kann, während man mit Hülfe des Plattirens jede gewünschte Stärke des Messing- bezw. Kupferbezugs zu erzielen vermag.

Die zur Zeit geübten Verfahren der Metallplattirung sind folgende:

I. Herstellung plattirter Drähte.

II. Herstellung plattirter Bleche.

III. Herstellung von Plattirungen auf fertigen Gebrauchsgegenständen.

Ueber manche derselben konnten nach Patenten und kurzen Mittheilungen in verschiedenen a. a. O. angeführten Zeitschriften nur allgemeine Angaben gemacht werden, da die Fabrikanten, welche meist unter grossen Opfern an Zeit und Kapital die Verfahren ausgearbeitet und fabrikmässig gestaltet haben, für möglichste Geheimhaltung ihrer Arbeitsmethoden eifrigst Sorge tragen. Dieser Umstand möge hier, wie auch in dem Vorangehenden, mancher lückenhaften Darstellung zur Entschuldigung dienen.

I. Die Herstellung plattirter Drähte.

Es kommt hier in Betracht
1. die Plattirung von Silberdraht mit Gold,
2. die Plattirung von Kupfer- bezw. Neusilberdraht mit Silber,
3. die Plattirung von Stahldraht mit Kupfer oder Messing.

1. Die Plattirung von Silberdraht mit Gold.

Diese Plattirung wird auf nachstehende Weise vollzogen: Man nimmt eine Silberstange, welche ein Zieheisen mit einer Oeffnung von 25 bis 50 mm passirt hat und macht die Oberfläche derselben etwas rauh. Dann breitet man auf einer Platte ein Goldblättchen aus, welches in der Regel 8 bis 9 qcm gross und $^1/_{16}$ mm stark ist. In dieses wird die glühend gemachte Silberstange eingerollt, wobei eine oberflächliche Vereinigung beider Metalle erfolgt. Um diese Vereinigung möglichst innig zu machen, umwickelt man den goldbelegten Stab mit Leinwand und glüht ihn mit derselben. Ist dies geschehen, so wird mit dem Polirstahl geglättet. Soll die Goldauflage stärker werden, so legt man nach Bedarf jetzt weitere Goldblättchen auf und drückt dieselben mit dem Stahl oder Blutstein an. Nächstdem wird der Stab unter mehrmaligem Glühen durch Zieheisen auf bekannte Art gereckt und zu Draht von beliebiger Stärke ausgezogen. Bei jeder Streckung wird selbstverständlich der Goldüberzug schwächer; doch kann dies Ausziehen bis zu ausserordentlicher Feinheit erfolgen, ohne dass man befürchten muss, dass die ausserordentlich dehnbare Goldauflage reisst und das Silber zu Tage tritt.

2. Die Plattirung von Kupfer- bezw. Neusilberdraht mit Silber.

Diese Plattirung erfolgt genau in derselben Weise, wie sie unter 1. angegeben wurde. Nach der ersten Auflage Blattsilber wird der Stab mehrmals durch ein Zieheisen genommen und dann neues Silber in drei Lagen gleichzeitig aufgelegt, eine Operation, die je nach der zu erzielenden Stärke der Silberschicht bis zu zehn Mal wiederholt wird. Durch das jetzt folgende Ausziehen zu feineren Adern wird der Draht spröde und muss des öfteren geglüht werden. Dies geschieht anfangs in Bunden, von einer gewissen geringen Stärke ab aber auf Kupferspulen, die von innen erwärmt werden.

Des öfteren giebt man dem versilberten Draht in gleicher Weise noch eine Goldauflage.

An Stelle des Kupferdrahtes benutzt man mit Vortheil eine Neusilbereinlage, da bei der weissen Farbe desselben ein Verschleissen des Silbers nicht so leicht bemerkbar wird, wie bei der rothen Farbe des Kupfers.

3. Die Plattirung von Stahldraht mit Kupfer oder Messing.

Kupfer- bezw. messingplattirte Stahldrähte bringt in neuester Zeit E. Martin von Paris aus in den Handel. Diese Drähte werden so

dargestellt, dass man um einen Stahlcylinder geschmolzenes Messing oder Kupfer herumgiesst und das Ganze dann durch Zieheisen auf die gewünschte Stärke bringt. Nähere Angaben über die Ausführung sind bis jetzt noch nicht in die Oeffentlichkeit gedrungen.

Gebr. Siemens in London fertigen ebenfalls einen Kupferstahldraht und bringen ihn unter dem Namen „compound telegraphic wire“ auf den Markt. Derselbe enthält eine verzinnte Stahldrahtseele bester Qualität. Zur Herstellung werden auf einen verzinnten Stahlstab zwei Kupferstreifen, die ebenfalls verzinnt sind, durch ein Zieheisen aufgepresst; die dabei entstehende Wärme ist so gross, dass sie das Zinn schmilzt und die zur Verwendung kommenden Metalle zusammenlöthet. Hierauf erfolgt Ausziehen auf die verlangte Stärke.

Ein weiteres Verfahren entråth der genannten vermittelnden Zinnschicht. Nach diesem werden die gut gereinigten Stahlstäbe mit Kupferblech umhüllt und dann zu Draht ausgezogen.

Das Gewicht des Kupferstahldrahtes beträgt bei gleicher Länge und Leistungsfähigkeit nur ein Drittel des gewöhnlichen eisernen Telegraphendrahtes.

Derartige Doppelmetalldrähte dürften berufen sein, in der Elektrotechnik noch eine grosse Rolle zu spielen. Will man z. B. einer Leitung eine grosse Spannweite geben, so ist dazu, um Zerreissen zu verhüten, ein Draht von gewisser Stärke nöthig, der eine grössere Kupfermenge erfordert, als zur Leitung des Stromes vielleicht nöthig ist. Benutzt man in solchem Falle einen der genannten Doppelmetalldrähte, so wird dieselbe Festigkeit schon durch eine verhältnissmässig schwache Stahlseele erreicht, während die Kupferhülle nur die gerade für die betreffende Stromstärke nothwendige Masse zu besitzen braucht, so dass eine derartige Leitung schon des geringeren Materialgewichts wegen sich billiger stellt als eine aus reinem Kupferdraht. Ausgedehnte Erprobungen haben allerdings für diese Angaben noch die Bestätigung zu liefern.

Ueber die Einfuhr und Ausfuhr von „plattirtem Kupferdraht“ in den letzten Jahren macht das statistische Amt in Berlin folgende Mittheilungen:

Einfuhr.

1892 . . . . insgesammt 9100 kg im Werth von 46000 Mark.
1893 . . . . insgesammt 3900 kg im Werth von 20000 „
davon aus Frankreich 2700 kg.
1894 . . . . insgesammt 2100 kg im Werth von 10000 „
davon aus Frankreich 1600 kg.
1895 . . . . insgesammt 2600 kg im Werth von 13000 „
davon aus Frankreich 1700 kg.
1895 (Jan.-Sept.) insgesammt 2100 kg im Werth von 10000 „
1896 (Jan.-Sept.) insgesammt 1300 kg im Werth von 6000 „
davon aus Frankreich 1000 kg.

Ausfuhr.

1892 . . . . insgesammt 258100 kg im Werth von 1291000 Mark
1893 . . . . insgesammt 316600 kg im Werth von 1583000 „
davon nach
Grossbritannien . . . . 32600 kg
Türkei . . . . 37400 „
Britisch Ostindien . . . . 163400 „

1894 . . . . insgesammt 248600 kg im Werth von 1218000 Mark
davon nach

Grossbritannien	25100 kg
Türkei	40300 „
Britisch Ostindien	122900 „
Vereinigte Staaten von Nordamerika	9000 „

1895 . . . . insgesammt 285600 kg im Werth von 1385000 Mark
davon nach

Grossbritannien	19900 kg
Türkei	47800 „
Britisch Ostindien	148880 „

1895 (Jan.-Sept.) insgesammt 220800 kg im Werth von 1093000 Mark
1896 (Jan.-Sept.) insgesammt 201900 kg im Werth von 999000 „
davon nach

Grossbritannien	13100 kg
Türkei	25100 „
Britisch Ostindien	117500 „
Vereinigte Staaten von Nordamerika	12500 „

II. Herstellung plattirter Bleche.

Wie bereits eingangs erwähnt, ist eine Plattirung von Blechen nicht immer angängig. Mit Vortheil kann eine solche aber in folgenden Fällen zur Ausführung gebracht werden:

1. beim Plattiren von Kupfer mit Silber,
2. beim Plattiren von Kupfer mit Gold,
3. beim Plattiren von Kupfer mit Platin,
4. beim Plattiren von Eisen mit Nickel,
5. beim Plattiren von Eisen mit Kupfer,
6. beim Plattiren von Eisen mit Blei,
7. beim Plattiren von Blei mit Zinn,
8. beim Plattiren von Zink mit Zinn.

1. Plattiren von Kupfer mit Silber.

Zu dieser Plattirung verwendet man bestes Kupfer und walzt es, um ihm grösstmöglichste Dichtigkeit zu geben, zu einer Platte von 9 bis 10 mm Stärke aus. Nachdem dieselbe auf eine der bekannten Weisen einer gründlichen Reinigung unterzogen ist, bestreicht man beide Seiten mit einer Silberlösung oder taucht die Platte in ein Bad für Sudversilberung ein. Dadurch wird ein dünnes Silberhäutchen auf der Oberfläche gebildet, welches den innigen Zusammenhang mit der Auflage vermitteln soll. Wenn die Platte gut abgespült und getrocknet ist, legt man beiderseitig wohl gereinigte und durch Walzen gedichtete Silberplatten auf. Die Kanten der letzteren werden so umgebogen, dass sie mit schmalem Rande die Unterlage umfassen und darauf um das Ganze zu besserer Sicherung Draht gebunden. Es erfolgt jetzt eine vorläufige Vereinigung der Platten. Um dieselbe zu erzwingen, legt man den Bund in Borax ein und erwärmt ihn dann auf Kohlenfeuer oder in geschlossenem Kasten im Flammenofen auf Rothgluth. Um ein möglichst dichtes Aneinanderliegen der Platten zu befördern, muss nun dadurch, dass man dieselbe mit einem eisernen Reiber kräftig behandelt, die noch etwa zwischen den Lagen befindliche, eingeschlossene Luft entfernt werden. Unmittelbar nach dieser Behandlung, so lange

noch hinreichende Hitze vorhanden ist, nimmt man die Platten mehrmals durch ein Walzwerk, wodurch eine so innige Vereinigung stattfindet, dass ein Auswalzen auf geringere Stärken möglich wird, ohne dass man eine Trennung befürchten müsste. Das Auswalzen erfolgt unter mehrmaligem Ausglühen, um dem Blech die erforderliche Geschmeidigkeit zu erhalten. Zum Schluss wird das fertige, erkaltete Blech nochmals durch Polirwalzen genommen.

An Stelle des Kupfers verwendet man zweckmässig bestes Neusilber, welches eine dem Silber ähnliche Farbe hat, so dass eine Abnutzung der Silberschicht weniger in die Augen fällt.

Die Stärke der Plattirung wird dadurch bezeichnet, dass man angiebt, den wievielten Theil des Blechs das Silber dem Gewichte nach ausmacht. Gebräuchlich ist $^1/_{10}$ bis $^1/_{40}$ des Ganzen; in der Regel $^1/_{20}$.

2. Plattiren von Kupfer mit Gold.

Beim Plattiren von Kupfer mit Gold verfährt man in gleicher Weise wie unter 1 angegeben wurde. Man benutzt aber zur Herstellung der die Vereinigung vermittelnden Schicht Gold, welches aus einer geeigneten Lösung durch Eintauchen des Kupfers abgeschieden wird. Als Unterlage verwendet man oft Neusilber, besser aber Silber. Selbst bei sehr dünner Auflage ist die Goldschicht sehr widerstandsfähig, da das Gold durch den Walzprozess eine grosse Dichtigkeit erlangt. An Stelle des aufzulegenden Goldblechs greift man manchmal auch zum Blattgold. Man erwärmt in diesem Falle das zu plattirende Blech (bei Kupfer so stark, dass es beginnt, die Anlauffarbe zu zeigen), legt nach dem Vergolden und Trocknen Blattgold auf, drückt dasselbe mit einem weichen Ballen an und glättet es mit dem Polirstahl. Ist dieses — unter jedesmaligem Erwärmen — mehrmals erfolgt, so werden die Platten durch ein Walzwerk gestreckt, bis sie die gewünschte Stärke besitzen. Auf diese Weise plattirte Bleche haben gewöhnlich nur eine minimale Edelmetalldecke. Sie werden u. a. zur Anfertigung von Gegenständen verwendet, die unter dem Namen „Talmigold" in den Handel kommen und deren Goldgehalt nur etwa 1 % von dem Gesammtgewicht beträgt.

Indem man Goldlegirungen mit Kupfer und Silber in mannigfachen Mischungsverhältnissen verwendet, giebt man einem Blech abwechselnd Goldauflagen in verschiedenen Farben und kann auf denselben durch Treiben, Graviren, Schleifen etc. hübsche Effekte erzielen, indem man durch diese Behandlung die Schattirungen in der Farbe zu Tage treten lässt.

3. Plattiren von Kupfer mit Platin.

Platinplattirtes Kupferblech findet in verschiedenen Industrien Verwendung. Dasselbe wird auf folgende Weise hergestellt:

Man beizt eine Kupferplatte und bürstet sie mit Sand, um eine etwas rauhe Oberfläche herzustellen. Auf derselben breitet man in dünner Lage Platinschwamm aus oder versieht sie mit einer Silberschicht. Alsdann legt man Platinfolie in mehreren Lagen auf und lässt die oberste derselben über die Ränder der Platte übergreifen. Inzwischen hat man dünnes Kupferblech auf einer Eisenplatte so stark erhitzt, dass

es oberflächlich mit einer Oxydschicht bedeckt ist. Mit dieser Schicht legt man es auf das Platin und schlägt ebenfalls die Ränder um, so dass es fest liegt. Das so formirte Packet wird jetzt einige Mal unter geringem Druck durch Walzen genommen, um ein festes Aneinanderschmiegen der Auflagen zu erzielen. Ist dies geschehen, so bringt man das Ganze zum Glühen und lässt es in diesem Zustande unter starkem Druck durch Walzen laufen. Hiebei springt das aufgelegte dünne Kupferblech ab und es erfolgt dann die Streckung auf die gewünschte Stärke.

Wird die Arbeit richtig geleitet, so muss der Ueberzug vollständig zusammenhängend sein und darf keine Risse und Sprünge zeigen.

4. Plattiren von Eisen mit Nickel.

Eine der wichtigsten Plattirungen unedler Metalle ist diejenige von Eisen mit Nickel. Die Ausführung derselben geschieht folgendermassen:

Die Oberfläche des in ziemlicher Stärke zu nehmenden Eisenblocks wird oxydfrei gemacht. Die zu verwendende Nickelplattine muss ebenfalls metallisch rein und, um ihr den nöthigen Grad von Schweissbarkeit zu ertheilen, mit einem geringen Prozentsatz Zink (4 bis 5 %) und $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ % Magnesium legirt sein. Wird beiderseitige Plattirung des Blechs gewünscht, so legt man auf beide Flächen des Eisenblocks Nickelplattinen und achtet darauf, dass die sich berührenden Flächen möglichst eben sind, um ein dichtes Aneinanderliegen und tadelloses Schweissen zu gewährleisten. Ist dies geschehen, so wird das Ganze fest mit dünnem Nickelblech umwunden und über Holzkohlenfeuer mit Hülfe des Gebläses fast bis zur Weissgluth erhitzt, wobei jedoch die Schweisshitze des Eisens noch nicht erreicht sein darf. Dies Erhitzen kann jedoch ebenso vortheilhaft in geschlossenen Kästen im Glühofen erfolgen. Nachdem der Block das Feuer verlassen hat, kommt er sofort unter den Hammer, von dem einige Schläge die Schweissung bewerkstelligen. Nächstdem kommt der Block zum Walzwerk und wird durch dieses auf die gewünschten Dimensionen gestreckt.

Die Stärke der Nickelauflage kann bei diesem Prozess genau im Voraus bestimmt werden und richtet sich natürlich nach der Stärke der zur Verwendung gelangenden Blöcke, Nickelplattinen und der Streckung.

5. Plattirung von Eisen mit Kupfer.

Kupferplattirtes Eisenblech hat der bereits erwähnte Martin von Paris aus auf den Markt gebracht. Das Herstellungsverfahren selbst scheint bisher der Oeffentlichkeit noch nicht übergeben worden zu sein. Eine Publikation über dasselbe sagt Folgendes: „Die Frfindung bezweckt die Vereinigung von Metallen von verschiedener Dehnbarkeit, insbesondere von Kupfer und Stahl, in einer Weise, dass für Bleche u. dergl. der Stahl das Kernmetall, das Kupfer in einem der Verwendung entsprechenden Prozentsatz das Deckmetall bildet. Durch das Herstellungsverfahren gestaltet sich die Vereinigung der beiden Metalle so innig, dass bei fertigen Blechen durch Beizen, Tordiren, Stanzen u. s. w. keinerlei Trennung der mit einander verbundenen Metalle herbeigeführt werden

kann. Das Doppelmetall besitzt den Vortheil eines widerstandsfähigen Stahlkerns, welcher zumeist die Anwendung geringerer Blechstärken zulässt. Die Vereinigung der beiden Metalle verursacht nur geringe Mehrkosten gegenüber der Verarbeitung reinen Kupfers. Der Preis des als Kupferersatz verwendeten Stahles beträgt noch nicht den zehnten Theil des Kupferpreises." Die Zukunft muss lehren, in wie weit die Hoffnungen, welche man an dieses Doppelmetall knüpft, berechtigt sind.

6. Plattirung von Eisen mit Blei.

Die Ausführung der Plattirung von Eisen mit Blei ist folgende: Man verzinnt sowohl das Eisenblech als auch die Bleiplatte, bestreut die Flächen mit Kolophonium, legt die Platten auf einander und erhitzt sie bis zum Schmelzpunkt des Zinns. Alsdann presst man die Platten auf einander, so dass ein Zusammenlöthen erfolgt und vollendet die Arbeit durch das Walzwerk. Dabei kommt es vor, dass die Bleidecke Risse bekommt, wodurch natürlich die Brauchbarkeit des Produktes ganz wesentlich beeinträchtigt wird, indem chemische Agentien, die gegen Blei wirkungslos sind, durch die Risse hindurch zum Eisen dringen und durch ihre Einwirkung auf dasselbe der Zusammenhang zwischen Eisen und Blei aufgehoben wird. In Folge dessen findet diese Plattirung auch nur wenig Verwendung.

7. Plattirung von Blei mit Zinn.

Zur Ausführung dieser Plattirung schlägt man gewöhnlich folgenden Weg ein:

Auf einen vollständig wagerecht stehenden Tisch mit vertiefter Eisenplatte wird Blei ausgegossen und zur Verhütung der Oxydirung mit Fett bedeckt. Nach dem ersteren wird auf dasselbe Zinn gegossen, dessen Temperatur so hoch sein soll, dass das Blei oberflächlich zu schmelzen beginnt und sich hier mit dem Zinn in dünner Schicht legirt. Soll beiderseitig plattirt werden, so wird die Platte nach dem Erkalten des Zinns gewendet und auch auf die andere Seite Zinn aufgegossen. Auf diese Weise vereinigte Metalle können dann auf ganz geringe Stärken ausgewalzt werden.

Manchmal wird auch die Verzinnung von Bleiröhren verlangt. Früher vollzog man dieselbe so, dass man in die erwärmte Röhre Zinn eingoss und dasselbe mit einem weichen, in Harz getauchten Wischer aus Werg verrieb. Nach einem anderen Verfahren überzog man die Röhre auswendig und inwendig mit Harz und nahm dieselbe dann durch geschmolzenes Zinn.

Heute hat man diese Verfahren wohl allgemein verlassen und wendet einen Plattirprozess an, der auf folgende Weise vollzogen wird:

Man bedient sich einer hydraulischen Presse, deren Kolben sich in einer eisernen Röhre bewegt. In die Mitte dieser eisernen Röhre stellt man einen Eisenkern von etwas grösserem Durchmesser, als die zu fertigende Röhre ihn besitzt. In den gebildeten Zwischenraum giesst man Blei. Wenn dasselbe erstarrt ist, nimmt man den Kern heraus und ersetzt ihn durch einen anderen von einem Durchmesser, der der lichten Weite des herzustellenden Rohres entspricht und giesst den auf diese Weise zwischen Blei und Kern gebildeten Raum mit Zinn aus.

Jetzt schraubt man auf die eiserne Röhre eine Platte auf, die ein Loch besitzt, welches der Stärke des zu erzielenden Bleirohres entspricht, und durch welches der letzteingesetzte Kern hindurchragt. Drückt man jetzt den erstarrten Einguss hindurch, so erhält man ein innen zinnplattirtes Bleirohr.

8. Plattirung von Zink mit Zinn.

Zu den bereits erwähnten Methoden der Verzinnung des Zinks kommt noch eine dritte, die durch Plattirung erzielt wird.

Dieselbe wird ähnlich wie die Plattirung des Bleis mit Zinn ausgeführt. In diesem Falle giesst man aber das Zink nicht auf den wagerecht stehenden Tisch aus, sondern legt auf diesen, nachdem er erhitzt ist, eine gewalzte, gut gereinigte und gerichtete Zinkplatte und giesst auf dieselbe das geschmolzene Zinn auf. In gleicher Weise behandelt man die andere Seite. Die Vereinigung beider Metalle erfolgt so innig, dass eine Streckung auf beliebige Stärke vorgenommen werden kann.

Ueber Einfuhr und Ausfuhr plattirter Kupferbleche veröffentlicht das Kaiserl. statistische Amt in Berlin folgende Zahlen:

Einfuhr.

Jahr		Menge		Werth	
1892	insgesammt	2100 kg	im Werth von	6000	Mark
1893	insgesammt	1600 kg	im Werth von	5000	„
1894	insgesammt	800 kg	im Werth von	2000	„
davon aus Frankreich 600 kg.					
1895 (Jan.-Sept.)	insgesammt	1600 kg	im Werth von	5000	„
davon aus Frankreich 1200 kg.					
1896 (Jan.-Sept.)	insgesammt	1400 kg	im Werth von	4000	„
davon aus Frankreich 1100 kg.					

Ausfuhr.

Jahr		Menge		Werth	
1892	insgesammt	19800 kg	im Werth von	58000	Mark
1893	insgesammt	14200 kg	im Werth von	42000	„
davon nach Russland 5100 kg.					
1894	insgesammt	12700 kg	im Werth von	36000	„
davon nach Russland 500 kg.					
1895	insgesammt	12900 kg	im Werth von	36000	„
davon nach Oesterreich-Ungarn 1500 kg.					
1895 (Jan.-Sept.)	insgesammt	9600 kg	im Werth von	27000	„
1896 (Jan.-Sept.)	insgesammt	22000 kg	im Werth von	63000	„
davon nach Dänemark 800 kg.					

III. Herstellung von Plattirungen auf fertigen Gebrauchsgegenständen.

Oft kommt es vor, dass der Form nach fertige Gegenstände mit Silber oder Gold plattirt werden sollen.

Man verfährt hiebei so, dass man Silber- oder Goldblech in der gewünschten Stärke der Auflage in Formen presst, welche genau denen der Gegenstände entsprechen. Letztere werden darauf mit Löthzinn überzogen, mit den Silber- oder Goldplättchen bedeckt, und nachdem man zur Sicherung ihrer Lage Draht darum gebunden hat, erwärmt, so dass ein Zusammenlöthen stattfindet, worauf die Oberfläche mit Polirstahl, Punzen oder anderweitig zweckentsprechend behandelt wird. Anstatt die Edelmetalle in Formen zu pressen, kann man, wenn die

Auflage dünn sein soll, die Plättchen derselben auch zurecht schneiden, durch Drücken, Hämmern oder Reiben der Form des Gegenstandes anschmiegen und dann die Löthung und Verarbeitung in der erwähnten Weise vornehmen.

Dieses Verfahren kann selbstverständlich nur da angewendet werden, wo es sich um glatte Oberflächen handelt, z. B. bei Thürgriffen, Reit- und Fahrgeschirren, Essbestecken u. s. w. Ein Silberüberzug in gleicher Stärke lässt sich indessen unschwer auch auf galvanischem Wege erzielen, doch ist derselbe, weil aus reinem Silber bestehend, wesentlich weicher als eine Plattirung, welche mit härterem, kupferlegirtem Silberblech ausgeführt wird, so dass man aus diesem Grunde letzterer wohl oft den Vorzug giebt. Ein Vortheil der galvanischen Plattirung dagegen ist es wiederum, dass man durch geeignete Vorrichtungen (durchlochte Hartgummischalen) den Niederschlag an manchen Stellen, die der Abnutzung besonders stark ausgesetzt, mit Leichtigkeit beliebig verstärken kann, ohne dass das allmälige Verlaufen der Verstärkung in die Augen fällt, während die Verstärkung, die durch Löthung und nachherige Bearbeitung erzielt wird, durch die Löthnaht sehr bald beim Gebrauch wieder sichtbar wird.

Die Feuervergoldung und Feuerversilberung.

Die Feuervergoldung hat heute fast nur noch historisches Interesse. In Karmarsch's Geschichte der Technologie lesen wir, dass die Feuervergoldung mittelst Goldamalgams schon im Alterthum bekannt war und von Plinius, wenn auch unvollständig, beschrieben ist. Im Mittelalter wurde sie oft zu Täuschungen benutzt, so dass eine englische Parlamentsakte aus dem Jahre 1403 den Verkauf vergoldeter Messing- und Kupferwaaren verbot. Im Jahre 1663 kannte man bereits die Anwendung der Feuervergoldung auf Eisen nach vorhergehender Verkupferung desselben.

Die Feuervergoldung findet zur Zeit nur noch in den allerbescheidensten Grenzen Verwendung, da sie gegen die jetzt allgemein übliche galvanische Vergoldung keine Vorzüge aufzuweisen vermag, wenn letztere sachgemäss ausgeführt und der Gegenstand nach dem Vergolden in geeigneter Weise behandelt wird.

Des Oefteren wird ein Gegenstand als feuervergoldet angepriesen, um für denselben einen höheren Preis zu erzielen und das Publikum glauben zu machen, dass es etwas ganz vorzüglich Dauerhaftes erhalte.

Die Feuervergoldung ist eine der gesundheitsgefährlichsten Arbeiten, die der Metallarbeiter auszuführen hat, und sollte man sie da, wo sie vielleicht noch in Gebrauch ist, völlig fallen lassen und durch die galvanische Vergoldung ersetzen.

Bei dem geringen Interesse, welche die Vergoldung im Feuer jetzt nur noch beansprucht, kann eine Schilderung der Ausführung kurz gehalten werden. Sie zerfällt nach dem Beizen der Waaren in drei Arbeitsabschnitte:

1. Das Verquicken.

Das Verquicken wird ausgeführt, indem man die Messing- oder Kupferwaaren in die sogen. Quickbeize legt, d. i. eine Lösung von

salpetersaurem Quecksilberoxydul, aus welcher sich das Quecksilber abscheidet. Ist die auf den Gegenständen gebildete Quecksilberschicht genügend stark, so schreitet man zum Auftragen von Goldamalgam.

2. Das Auftragen des Goldamalgams, bezw. des Silberamalgams.

Dasselbe erfolgt mit einer Kratzbürste, die ebenfalls verquickt ist. Das weiche Goldamalgam wird von dieser Bürste in geringer Menge festgehalten und mit derselben auf die Gegenstände aufgerieben. Dies muss sehr gleichmässig geschehen, da nur dann eine ebensolche Goldschicht zu erwarten ist.

Oft vereinigt man diese beiden Operationen zu einer einzigen, indem man die Bürste in Quickwasser taucht und mit ihr das Amalgam auf den gebeizten Gegenstand aufreibt.

Nach Beendigung des Auftragens wird der Gegenstand gespült und dann in Sägespähnen getrocknet, was ohne Nachtheil für das Amalgam geschehen kann, da dieses sehr fest haftet.

Das Goldamalgam stellt man her, indem man Gold in Königswasser löst und letzteres dann durch Eisenvitriol wieder ausfällt. Das gut ausgewaschene, jetzt in Form eines Pulvers vorliegende Edelmetall wird getrocknet und in Quecksilber, welches man auf etwa 150° erwärmt, verrührt. Nach dem Erkalten der Masse presst man das Quecksilber ab und erhält das Goldamalgam als weiche Masse.

3. Das Abrauchen des Quecksilbers.

Von der amalgamirten Waare muss jetzt das Quecksilber entfernt werden, so dass nur das Gold zurückbleibt. Dies geschieht durch Abrauchen auf einem Rost über Holzkohlenfeuer und muss sehr langsam und gleichmässig von Statten gehen. Stellt sich dabei heraus, dass manche Stellen nicht genügend amalgamirt waren, so muss auf denselben aufs neue Goldamalgam verrieben werden.

Zeigt das Gold nach dem Abrauchen noch Flecken, so rühren dieselben von noch vorhandenem Quecksilber her. Zur Entfernung desselben muss der Gegenstand dann nochmals stark erwärmt werden.

Demnächst werden die Gegenstände mit weichen Messingbürsten gekratzt, und, wenn sie Hochglanz erhalten sollen, mit dem Blutstein behandelt. Ferner kommt es vor, dass man dem Gold einen anderen Farbenton zu geben wünscht und Theile mattirt werden sollen. Die Ausführung dieser beiden Operationen soll in einem späteren Kapitel — der Metallochromie — besprochen werden.

Literatur: Karmarsch, Geschichte der Technologie. München 1872. — Hartmann, Das Verzinnen, Verzinken, Vernickeln. Wien. 2. Aufl. 1886. — Japing, Draht- und Drahtwaaren. Wien 1884. — Japing, Blech und Blechwaaren. Wien 1886. — Percy, Die Metallurgie, bearbeitet von Knapp und Wedding. Braunschweig 1862 ff. — Borchers, Elektrometallurgie. Braunschweig. 2. Aufl. 1895—96.

von Hagen.

Das Färben der Metalle.

(Oxydirung. Patinirung u. s. w.)

Die Metallfärbung ist eine Kunst, die bis jetzt im Kunstgewerbe im Allgemeinen zu sehr nebensächlich behandelt wird und von der mancher Fabrikant glaubt, dass er sich ihre Technik nur kurz erläutern zu lassen brauche, um dann nach einem schnell aufgefundenen „Rezept“ an die Ausführung zu gehen, des Gelingens sicher. Ihre Technik will wie jede andere erlernt sein; sie erfordert Wissen und Können. Wer sich bei ihr blind an irgend eine Schablone bindet, wer glaubt, genug gethan zu haben, wenn er sich von irgend einem der so viel herumreisenden Pfuscher eine „Vorschrift“ hat aufschwätzen lassen, von deren Wunderwirkung er überzeugt ist, der wird nur selten oder nach langen Misserfolgen Resultate zu verzeichnen haben.

Wo aber, wird man mit Recht fragen, soll der Gewerbetreibende sich die nöthigen Kenntnisse und Fertigkeiten aneignen, wer soll ihm die Wege zeigen, welche er zu beschreiten hat? Die Antwort kann nur lauten: eine Fachschule, die nicht allein die theoretische, sondern auch die praktische Unterweisung in ihren Lehrplan aufgenommen hat. Leider wird der Metallfärbung selbst an den Kunstgewerbeschulen, die eine Abtheilung für Metalltechnik besitzen, sehr wenig, meist gar keine Beachtung geschenkt. Es ist dies um so mehr zu bedauern, als Jedermann weiss, dass der schönst modellirte und best ciselirte Guss erst voll zur Geltung kommt, wenn seine sonstige Ausstattung — insbesondere eine gut gewählte Farbe — seine Wirkung hebt und ihn marktfähig macht; ein Umstand, der der Metallochromie einen Platz im Lehrplan dieser Schulen sichern sollte, auf den sie überdies bei ihrer Wichtigkeit mit vollem Recht Anspruch hat. Zur Zeit existirt nur eine Kunstgewerbeschule, an welcher sie in Verbindung mit Galvanostegie und Galvanoplastik eine besondere Abtheilung mit theoretischem und praktischem Unterricht bildet. Dies ist die Königliche Fachschule für Metallindustrie in Iserlohn (Westfalen), welche in nächster Zeit in einem Neubau zweckmässige Einrichtungen auch nach dieser Richtung erhalten soll, entsprechend der grossen Bedeutung der Metallfärbung.

Wer dieselbe erlernen will, suche sich in erster Linie chemische Kenntnisse anzueignen. Sie sind unerlässlich, um die Güte der zur

Verwendung gelangenden Stoffe beurtheilen zu können, denn oft scheitert ein Gelingen an der nicht genügenden Reinheit der Materialien; sie sind nöthig, um Lösungen in der richtigen Weise bereiten zu können und um zu beurtheilen, wann eine Flüssigkeit sauer, wann sie alkalisch, wann sie neutral sein muss und wie ein solcher Zustand derselben zu erreichen ist; sie sind erforderlich, um die Veränderungen, welche beim Zusammentreffen von verschiedenen Substanzen in Folge chemischer Umsetzung vor sich gehen, zu begreifen; nur sie geben uns Auskunft über die Zusammensetzung, das Wesen und die Beurtheilung der Verbindungen, welche man auf den Metallgegenständen hervorruft.

Eine grosse Reihe von Vorschriften zur Metallfärbung ist empfohlen und von Buchner in seinem Buche über dieselbe mit grossem Fleiss zusammengestellt worden. Manche derselben zeigen aber auf den ersten Blick, dass sie absolut unbrauchbar sind und ein Chemiker sie nicht empfohlen haben kann. Wenn man z. B. liest, dass man zum Schwarzfärben von vermessingtem Kupfer sich ein Bad bereiten soll, indem man 0,32 g $BaSO_4$ in 31 ccm Wasser löst, oder dass man zur Lösung eines Bleisalzes Kaliumsulfat setzen soll, so wird der mit chemischen Kenntnissen Ausgerüstete niemals sich zu einem bezüglichen Versuche verleiten lassen, weil er weiss, dass Bariumsulfat in Wasser vollständig unlöslich, und dass beim Vermischen einer Bleilösung mit schwefelsauren Salzen unlösliches Bleisulfat sich ausscheidet, und so von vorneherein die Erfolglosigkeit seiner Bemühungen erkennt. Nach einer anderen Vorschrift soll zu einer Kupferlösung Schwefelkalium gegeben werden. Einem Chemiker wird es niemals in den Sinn kommen, dies Bad zusammenzustellen, da er weiss, dass unfehlbar ein Niederschlag von Schwefelkupfer zu erwarten ist, und somit das Bad, dem dadurch ein wesentlicher Bestandtheil entzogen ist, keinen Werth mehr hat.

Leider giebt es Gewerbetreibende, die — selbst ohne bez. Kenntnisse — sagen: „Ihr mögt ja vom theoretischen Standpunkt aus Recht haben; solche Vorschriften hat aber jedenfalls ein Praktiker gemacht, und der wird es doch wohl wissen!“ Diesen Leuten genügt aber auch ein Topf mit Schwefelleber in dunkler Ecke, wie Buchner so trefflich ausführt, der Wunder der Metallfärbung bewirken soll!

Was soll man von Fabrikanten sagen, welche die von ihnen gefertigten Thür- und Fensterdrücker, die oft angefasst werden, ja sogar Lampentheile, die stark erwärmt werden, mit Hülfe einer arsenhaltigen Lösung färben? Sie nennen es „Graufärben“ und sehen nichts Gefährliches darin, denn sie wissen nicht, dass die Färbung weiter nichts ist, als ein Ueberzug von metallischem Arsen, dessen leicht sich bildendes Oxyd Arsenik ist.

Wunderbarer Weise ist diese Art der Färbung gesetzlich nicht verboten, während die Anwesenheit schon geringer Spuren einer Arsenverbindung in Tapeten streng geahndet wird. Wenn man darauf aufmerksam macht, erhält man die Antwort, dass Alle es so machten und Klagen noch nicht gekommen seien; leicht erklärlich, denn das grosse Publikum kennt eben nichts davon.

Verfasser könnte unglaubliche Dinge und Zumuthungen, die auf diesem Gebiete an ihn gestellt wurden, erzählen. Auseinandersetzungen endeten oft damit, dass gesagt wurde: „Weshalb verlangen die Leute eigentlich solche Färbungen? Goldbronze und Cuivre poli sind doch

auch sehr schön, und die können wir sehr gut machen. Was die Franzosen, Japaner und Wiener machen, ist ja sehr hübsch, aber diese haben ihre Geheimmittel; schaffen Sie uns dieselben!" Nein, die Japaner und Franzosen haben keine Geheimmittel; sie benutzen dieselben Stoffe, die auch wir gebrauchen, aber sie besitzen Liebe zur Sache, Geschicklichkeit, bezügliche Kenntnisse, Ausdauer und Wissbegierde. Sie legen sehr grossen Werth auf die Metallfärbung und räumen ihr in der Fabrikation eine hervorragende Stelle ein. Das sind ihre Geheimmittel.

Ein sehr oft sich wiederholender Fall wird von Buchner angeführt. Der Gegenstand ist fertiggestellt. Kurz vor der Ablieferung heisst es: „So, jetzt noch eben färben." Ein vorhandenes einschlägiges Buch wird herangeholt; da steht das „Rezept" genau drin. Das Billigste wird ausgesucht. Nun steht nicht da, ob das Bad kalt oder warm verwendet wird; es wird kalt probirt — geht nicht; es wird erwärmt — der Gegenstand wird fleckig oder die Farbe ist anders. Man versucht dieses oder jenes — nichts gelingt. Jetzt wird zum Chemiker oder Apotheker geschickt, die sich beide niemals mit Metallfärbung beschäftigt haben — es ist wieder nichts. Wird aber ein Sachverständiger gefunden, so muss der Betreffende zu seinem Erstaunen hören, dass sich so etwas im Handumdrehen nicht machen lässt, auf wie Vielerlei dabei geachtet werden muss, dass die Gegenstände ein Bad meist unansehnlich verlassen und die Farbe erst herausgearbeitet werden muss u. s. w.

Wundervolle Farbentöne können wir in Museen, welche Metallgegenstände älterer Zeiten bergen, sehen, so dass man auf den Gedanken kommen könnte, die Metallochromie sei schon von Alters her in den Werkstätten für kunstgewerbliche Metallindustrie geübt worden. Dem ist aber nicht so. Die künstliche Metallfärbung ist ein Kind unseres Jahrhunderts. Bis zu Anfang desselben kannte man Nachahmungen des antiken Grün nur auf rein mechanischem Wege. Sie wurden so ausgeführt, dass man das Objekt mit Firniss bestrich, auf welchen man dann Grün in den verschiedensten Nuancen zwischen Hellgrün und Blaugrün aufstäubte. Man sieht sofort, dass diese sogen. Patina mit der echten auch nichts gemein hat als den Namen; denn letztere ist eine chemische, erzeugt mit den einfachsten Mitteln durch unsere beste Lehrmeisterin auf diesem Gebiete, durch die Natur. Feuchtigkeit und Wärme, Luft und Kohlensäure sind die Agentien, mit deren Hülfe allein sie die herrlichen Farbentöne zu Wege gebracht hat, die wir an Büsten und Medaillen, die den Atmosphärilien ausgesetzt waren, zu bewundern so vielfach Gelegenheit haben. Schwarze und braune Färbungen in allen Abstufungen finden wir vertreten, oft ein mattes Gelbgrün in den Tiefen zeigend, oft äusserst zart den ganzen Gegenstand überkleidend, oft in Blaugrün übergehend, oft mit Grün zu einer braungrünen Nuance sich mischend. Aber nicht allein etwas Schönes hat die Natur hier mit einfachen Mitteln geschaffen, sondern auch etwas Dauerhaftes. Die Patina ist so dicht, dass das darunter liegende Metall vor weiteren Einflüssen der Witterung vollständig geschützt ist. Trotzdem gleicht sie aber nicht etwa einem deckenden Anstrich, sondern sie ist transparent. Niemand, der etwas von Metalltechnik kennt, wird bei dieser Patinirung auf den Gedanken kommen, die Unterlage für dieselbe sei Gyps oder ein anderes werthloses Material. Das ist Metall

und kann nur Metall, kann nur Bronze sein, worauf diese so zarte Oxydirung, durch welche das Metall noch immer durchzuschimmern scheint, haftet.

Aber nicht blos in alter Zeit, auch heute noch setzt die Natur ihre Arbeit fort — langsam, aber erfolgreich. An modernen Denkmälern, an Thürbeschlägen, die Wind und Wetter ausgesetzt sind, können wir die treffliche Arbeit unserer Lehrmeisterin bewundern; allerdings nimmt sie sich Zeit dazu, aber dafür ist auch die Schönheit des Produktes eine grossartige. An den betreffenden Objekten sehen wir nicht sofort die grüne Patina erscheinen — das erfordert oft Jahrzehnte; dunkle, prächtige Farbentöne in mannigfachster Abwechslung entzücken das Auge dessen, welcher auf diesem Blatte im Buche der Natur zu lesen versteht. Wer einen offenen Blick dafür hat, wird erstaunt sein, welch eine reiche Farbenskala uns hier entgegentritt und wie himmelweit eine solche chemische Färbung des Metalls verschieden ist von einem noch so zarten und gelungenen Anstrich! Leider muss man oft mit tiefem Bedauern sehen, wie Manche verständnisslos ihre Dienstboten dazu anhalten, dies Werk der Natur (z. B. an Thürbeschlägen) mit Wiener Kalk und Putzpomade zu vernichten. Wie oft noch dazu geschieht diese scheinbare „Reinigung“ in unvollkommener Weise, und wie hässlich ist es, wenn in den Tiefen verzierter Beschläge statt des braunen natürlichen Oxyds uns die rothen Reste der Putzpomade entgegenleuchten. Absolut unbegreiflich ist es, dass selbst Fabrikanten von Bronzewaaren, die doch für diese Arbeit der Natur Verständniss zeigen sollten, und welche genannten Artikel auf den Markt bringen, eine derartige Behandlung, oder besser Misshandlung, ihrer Thürbeschläge dulden! Verfasser sah sogar, wie man von einer grösseren Hinterplatte eines solchen, welche hübsch patinirt war, den ähnlich oxydirten Drücker entfernte und — es ist kaum glaublich — durch einen vernickelten ersetzte!

Es dürfte angezeigt erscheinen, an dieser Stelle einer Betrachtung der Arbeit unserer Lehrmeisterin näher zu treten, wie sie uns an den Denkmälern, welche heute auch manches kleine Städtchen besitzt, entgegentritt. Wir begegnen da Statuen, die wundervoll patinirt, d. h. mit einem glasurartigen grünen oder braungrünen Ueberzug bedeckt sind, anderen dagegen, die uns eine matte, schwarze, höchst unschöne Oberfläche darbieten. Wir sehen an den ersteren die feinsten Konturen sehr gut erhalten, während bei letzteren von denselben nichts mehr zu bemerken ist; bei ersteren glauben wir das Metall durchschimmern zu sehen, letztere sind von gewöhnlichem Eisenguss wenig zu unterscheiden. Schon lange hat man sich die Frage vorgelegt, woher dies komme, wie wir der Bildung der mattschwarzen Schicht erfolgreich entgegentreten und ihre Entstehung verhindern können. Eine Beantwortung dieser Frage haben versucht eine von dem Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses in Berlin niedergesetzte „Patinakommission“, ferner J. W. Brühl: „Ueber die Erhaltung der öffentlichen Bronzedenkmäler“ (D. 243), Professor Weber: „Ueber Patinabildung“ (D. 245). Demjenigen, der sich mit Metallfärbung beschäftigt, dürfte es erwünscht sein, die Resultate kennen zu lernen, welche deren Untersuchungen gezeitigt haben; für weitere Kreise aber dürfte es interessant sein — da man heutzutage so viele Standbilder errichtet — zu erfahren, welchen

Einfluss die Zusammensetzung des Metalls und seine Oberflächenbeschaffenheit auf eine schöne Patinabildung hat, um danach bei einer Bestellung die Zusammenstellung der Legirung in gewissen Grenzen und den Grad der Reinheit des zu verwendenden Metalls vorschreiben zu können.

Vergleichen wir im Anschluss an die oben erwähnten Arbeiten das Standbild Friedrichs des Grossen in Berlin mit dem in der Nähe aufgestellten des Grossen Kurfürsten. Ersteres macht durchaus nicht den Eindruck, aus edlerer Metalllegirung gefertigt zu sein; es ist schwarz und erinnert mit seiner stumpfen Oberfläche an Gusseisen, letzterer dagegen besitzt eine schöne dunkelgrüne Patina, deren Glätte stellenweise bei leuchtendem Glanz einen gewissen Grad von Transparenz besitzt und welche hie und da in bräunlichen Schattirungen verläuft, die aber niemals das edle Grundmetall verschleiern.

Eine solche Erscheinung wird nicht lediglich durch das Alter bedingt, wie uns Metallgüsse aus neuerer Zeit leicht überzeugen. Sie ist abhängig

1. von der Beschaffenheit der Oberfläche der Bronze. Je glatter dieselbe ist, um so schöner und dichter wird die Patina, aber um so langsamer bildet sie sich. Bei einer rauhen Oberfläche erfolgt die Oxydation schnell, die gebildeten Oxyde besitzen aber nur wenig Zusammenhang, die Schicht erscheint glanzlos und unschön, Staub- und Kohletheilchen finden bequemen Halt; mit der Patinabildung ist es vorbei;

2. von dem Zinngehalt der Bronze. Je höher derselbe im Verhältniss zum Zinkgehalt ist, um so langsamer, aber auch um so schöner erscheint eine leuchtende Patina. Trotz dieser Erfahrung zeigen die modernen Güsse von Standbildern einen höheren Zinkgehalt, wofür der Grund wohl darin zu suchen ist, dass ein solcher das Giessen und später das Ciseliren erleichtert.

Weber beobachtete, dass das erwähnte Standbild Friedrichs des Grossen kurz nach seiner Aufstellung sich bereits schwarz oxydirt hatte, während ein in der Nähe (bei der neuen Wache) plazirtes, kunstvoll ciselirtes Geschützrohr (z. Z. nicht mehr daselbst) einen schönen Patinaüberzug hatte und beibehielt, ebenso wie das nicht weit entfernt stehende Denkmal des Grossen Kurfürsten. Er entnahm von allen Patinirungen und den Metallen dieser und anderer Standbilder Proben zur quantitativen Analyse und machte ferner synthetische Proben mit Messing- und Bronzegüssen. Dabei zeigte sich durchweg Folgendes: Sämmtliche Statuen, welche einen im Verhältniss zum Zink hohen Zinngehalt besassen — bis zu 9 % Zinn bei 1 bis 2 % Zink und 88 bis 89 % Kupfer — hatten den so geschätzten dichten, glänzenden, in dünnen Schichten durchschimmernden smaragd- bis malachitgrünen Ueberzug, während die mehr Zink und im Verhältniss zu diesem geringeren Zinngehalt besitzenden sehr bald schwarz wurden. Es zeigte sich aber ferner, dass auch letztere eine grüne Patina anzunehmen vermögen; doch ist der Unterschied ein augenfälliger. Das Grün bleibt matt und stumpf, einem künstlichen Anstrich ähnlich, ohne Transparenz. Weiter haben die Untersuchungen gezeigt, dass schon ein ganz geringer Arsengehalt unbedingt zur Bildung einer schwarzen Oxydschicht Anlass giebt, und man sollte, bevor man zum Gusse das Kupfer legirt, zunächst in demselben die Abwesenheit von Arsen feststellen lassen.

Auf Statuen, die entfernt von Städten liegen, tritt die Patina viel schöner hervor, denn in diesen lagern sich Kohle und Staub in grosser Menge auf den Figuren ab und haften um so fester, je rauher die Oberfläche ist; sie werden von den Oxydationsprodukten mechanisch umschlossen, während sie durch Regen von glatten Oberflächen zum grössten Theil abgespült werden können. Professor Weber schliesst seine Ausführungen mit der Bemerkung: „Bei dieser Sachlage erscheint es angezeigt, gegen die Uebelstände sich von Haus aus möglichst zu verwahren und die Erzbilder nicht aus den leider so vielfach angewendeten zinkischen Legirungen herzustellen, welche wegen der durch das Zink herbeigeführten raschen Oxydation durch Bildung starker Deckschichten dem schnelleren Vergange unterliegen und in Folge der sie überlagernden rauhen Oxydmassen, mit denen schwarze Russ- und Staubtheilchen in innige Verbindung treten, bald ein sehr missfarbiges Aussehen zu gewinnen pflegen. Die immerhin wenig zahlreichen, auf besonders günstige Verhältnisse zurückzuführenden Ausnahmefälle bilden ein ebensowenig durchschlagendes, die Anwendung der zinkischen Legirungen rechtfertigendes Motiv, als die gelegentlich ausgesprochene Meinung, dass in späteren Zeiten unsere schwarzen Statuen auch wohl grün werden könnten."

Bedeutung und Zweck der Metallfärbung.

Ein grosser Theil der Gegenstände, die die kunstgewerbliche Metallindustrie produzirt, pflegt nicht in ihrer ursprünglichen Metallfarbe auf den Markt geworfen zu werden, sondern Künstler und Käufer verlangen des Oefteren, z. B. bei Bronzeobjekten, das aufdringliche Gelb oder Rothgelb durch eine abgetönte weichere Farbennuance ersetzt, welche ästhetischen Anforderungen in höherem Grade entspricht. Man geht wohl nicht zu weit, wenn man behauptet, dass die Verkäuflichkeit eines Gegenstandes, abgesehen von der Form, oft wesentlich von einer ansprechenden Färbung abhängig ist. Man denke sich einmal zwei Bronzebüsten mittlerer Grösse. Die eine sei fein gebeizt und gefirnisst; sie hat den bekannten Bronzeton. Die andere sei unter Vermeidung der Eintönigkeit schön braun oxydirt und an wenigen Stellen maassvoll das gelbe Metall hervorgehoben. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, zu welcher der beiden Büsten man greifen wird, wenn man nur etwas Sinn für das Schöne hat. Wie sehr aber dieser Sinn selbst manchen Meistern in Bronzewaarenfabriken abgeht, musste Verfasser erfahren, als er sah, wie einer dieser Leute unter dem Beifall der anderen eine Büste in allen ihren Theilen auf Hochglanz poliren liess! Selbstverständlich waren alle Feinheiten und in Folge der vielen Reflexe auch die Aehnlichkeit mit dem Original völlig verloren gegangen.

Jeder hat vielleicht schon vor einem grösseren Relief in Altsilber gestanden und Manchem wird wohl dabei der Gedanke gekommen sein, wie hässlich dasselbe sein würde, wenn man das Silber nicht abgetönt hätte!

Diese Beispiele könnten nach Belieben vermehrt werden. Sie mögen aber genügen, um zu zeigen, welche Bedeutung die Metallfärbung in der kunstgewerblichen Metallindustrie besitzt.

Neben diesem vornehmsten, an Stelle einer aufdringlichen Farbe eine ruhig wirkende zu setzen, verfolgt aber die Oxydirung noch

weitere nicht zu unterschätzende Zwecke. Sie soll auch noch das unter ihr liegende Metall vor dem Einfluss der Witterung schützen, wie z. B. bei den Geschütz- und Flintenrohren, welche brünirt, d. h. mit einer festen schützenden Schicht von Eisenoxyd auf künstlichem Wege überzogen sind. Des Weiteren wünschen wir oft, sofort so in den Besitz der Gegenstände zu gelangen, wie sie die Natur erst nach langen Jahren uns zu liefern im Stande ist. Hier müssen unsere Chemikalien denen der Natur — Feuchtigkeit, Luft und Kohlensäure — vorgreifen, um in kurzer Zeit das Verlangte hervorzubringen.

Arten der Metallfärbung.

Um die Oberfläche eines Gegenstandes in vortheilhafter Weise zu verschönern, kommen hauptsächlich drei Arten der Färbung in Betracht. Es sind dies:

1. die Färbung auf elektrochemischem Wege;
2. die Färbung auf chemischem Wege;
3. die Färbung auf mechanischem Wege.

1. Zu der Färbung auf elektrochemischem Wege gehört in erster Linie die Färbung durch Zersetzung des Bleioxydkaliums durch den galvanischen Strom. Um sie hervorzurufen, hängt man den zu färbenden Gegenstand als Anode in das Bad hinein. Bekanntlich schlagen sich alsdann die Oxyde des Bleis auf demselben nieder. Dieselben zeigen je nach ihrer Stärke auf verschiedenen Unterlagen (Messing, Nickel, Gold) die prächtigsten Farben (Nobili's Farbenringe), die leider nur wenig haltbar sind.

Hieher dürften ebenfalls zu rechnen sein die durch die sogen. Kontaktverfahren erzielten Ueberzüge, z. B. von Kupfer und Kobalt auf Messing, von Antimon auf Kupfer, ferner die Verfahren, bei denen durch blosses Eintauchen der Gegenstände in kalte oder warme Salzlösungen metallische Ueberzüge hervorgebracht werden, z. B. bei der Sudversilberung, der Sudvergoldung, beim Eintauchen von Eisen in Kupfervitriollösung. Die hierbei erzeugten Metallhäutchen sind so dünn, dass sie wohl nur als Färbung aufgefasst werden können. Man spricht dieselben sogar schon theilweise als Färbung, bezw. fälschlich als Oxydirung an, wie der Name Grauoxyd für einen Antimon- oder Arsenüberzug beweist.

2. Die Färbung auf chemischem Wege sollte, wenn irgend angängig, ausschliesslich benutzt werden, da sie allein die Forderungen zu erfüllen vermag, die man an eine der Natur entsprechende und ihr nahe kommende stellen kann, indem bei ihr die Metalloberfläche verändert und bald in ein Oxyd, bald in ein Sulfid, Karbonat oder Acetat verwandelt wird. Was Schönheit und Naturtreue betrifft, so kann ihr nach dieser Richtung hin keine der beiden anderen Methoden die Hand reichen. Allerdings gehören zu ihrer Ausführung chemische Kenntnisse und nicht minder manuelle Geschicklichkeit; wo aber diese vorhanden sind, wird man in erster Linie auch zur chemischen Färbung greifen und mit ihr Erfolg erzielen. Leider werden die einschlägigen Kenntnisse bei der grössten Mehrzahl der Interessenten vermisst. Diese greifen lieber zur

3. Färbung auf mechanischem Wege und sind ihre Resultate auch dementsprechend. Diese Art der Metallfärbung ist nichts weiter

als ein Anstrich, eine Bemalung, wie sie bei Gypsfiguren ebenfalls im Schwunge ist. Der Zweck soll bei ihr erreicht werden durch Aufpinseln von Farben und Bronzepulvern verschiedenster Art. Es kann nicht geleugnet werden, dass diese Anstriche manchmal recht gelungen ausfallen, meist jedoch ist man im Zweifel, ob ein vorliegender Gegenstand ein solcher aus Bronze oder aus Gyps ist — es fehlt dem Anstrich die Transparenz des chemisch erzeugten Oxydhäutchens. Wo man aber schon fragen muss, ob die Unterlage Metall ist, da ist die Sache bereits verfehlt. Es sollte deshalb jeder Fabrikant sich angelegen sein lassen, die chemische Metallfärbung zu erlernen oder einem seiner Leute, von deren Intelligenz er überzeugt ist, die Mittel zur Ausbildung nach dieser Richtung hin gewähren. Man kann sich wohl der Hoffnung hingeben, dass, nachdem an der Königlichen kunstgewerblichen Fachschule in Iserlohn eine bezügliche Abtheilung eingerichtet ist, auch andere Kunstgewerbeschulen, die die Metallbearbeitung pflegen, diesem wichtigen Zweige der Metallindustrie — der Metallochromie — einen Platz, und nicht den letzten, in ihrem Arbeitsplan einräumen werden.

Gegenstand der Metallfärbung

sind demnach alle Metalle und Legirungen, die das Kunstgewerbe in seinen Bereich zu ziehen pflegt, z. B. Gold, Silber, Kupfer mit seinen Legirungen, Zink, Eisen, Zinn, Britannia u. a. m. Manche von diesen können ohne Weiteres kunstgewerblichen Zwecken kaum dienen, wie z. B. Zink- und Eisengüsse, und muss man ihnen erst dadurch, dass man ihre Oberfläche entsprechend verändert, ein Aussehen ähnlich dem der edleren Metalle geben. Auch die Edelmetalle sind von der Färbung nicht ausgeschlossen. Allerdings sagt man ja, dass die edlen Metalle sich an der Luft nicht verändern. Das ist richtig. Indessen scheint das Silber hievon eine Ausnahme zu machen, denn Jedermann weiss, wie bald Silbersachen sich schwärzen. Dies beruht jedoch nicht auf einer Oxydation, sondern ist die Wirkung geringer Mengen Schwefelwasserstoff, die sich in der Luft vorfinden und welche mit Leichtigkeit Silber oberflächlich in schwarzes Schwefelsilber umwandeln. Dieser Wirkung nun sucht man von vornherein auf künstlichem Wege entgegenzukommen.

Auch Gold, welches dem Einfluss des H_2S zu widerstehen vermag, wird gefärbt, allerdings nicht oxydirt. Gold wird stets mit Kupfer oder Silber legirt verarbeitet. Das Färben besteht nun darin, dass man in der oberflächlichen Schicht durch chemische Agentien das Kupfer oder Silber ganz oder theilweise entfernt und so die verschiedensten Nuancen vom hellsten bis zum dunkelsten Gelb erhält.

Von grösster Wichtigkeit für die Metallfärbung ist die Frage: **Wodurch wird eine Färbung beeinflusst, bezw. von welchen Faktoren hängt dieselbe ab?**

Die Färbung ist abhängig

I. von der Güte und Beschaffenheit des Metalls und der Zusammensetzung seiner Legirungen;

II. von der Reinheit und Anwendungsform der zu benutzenden Chemikalien.

I. Die Abhängigkeit der Färbung von dem Metall.

a) Dieselbe wird bedingt durch zufällige oder absichtliche Beimengungen.

Von wesentlichem Einfluss auf die zu erzielende Farbe ist die Abwesenheit mancher Verunreinigungen in den Metallen und ferner bei Legirungen deren Zusammensetzung. Chemisch reines, auf elektrolytischem Wege gewonnenes Kupfer zeigt ein grundverschiedenes Verhalten gegenüber solchem, welches geringe Mengen anderer Stoffe enthält. Dies zeigt sich schon beim Lagern der Kupferblöcke an der Luft. In Kupferwerken hat man die Beobachtung gemacht, dass nahe bei einander liegende Kupferhaufen verschiedener Herkunft sich theils dunkelbraunschwarz, theils lichtbraun färbten, und analytische Untersuchungen bewiesen, dass die Neigung des Kupfers, sich geradezu schwarz zu färben, mit dem Grade der Verunreinigung, besonders dem Gehalt an Arsen, Hand in Hand ging. Es leuchtet ein, dass sich dieser Einfluss auch bemerkbar machen wird in Legirungen, zu deren Herstellung derartiges Kupfer verwendet wurde.

Handelt es sich aber nicht um derartige geringe zufällige Beimengungen, sondern wie bei den Legirungen, beispielsweise des Messings, um viele Prozente von wesentlichen Gemengtheilen, die in den einzelnen Sorten in weiten Grenzen differiren, so sind die Unterschiede im Verhalten gegen dieselben Agentien ganz augenfällig.

b) Die Färbung eines Metalls ist ferner abhängig von seiner Struktur.

Man erhält bei Anwendung derselben Mittel verschiedene Farbentöne, je nachdem der Gegenstand gegossen oder aus einer Platte geprägt ist. Wenn auch an einem Gegenstande, der aus gegossenen und geprägten Theilen zusammengestellt ist, sich dem Auge in der ursprünglichen Farbe der Legirung keine Unterschiede bemerkbar machen, so treten dieselben doch beim Färben sofort hervor. Meistens sind diese Differenzirungen in den Tönen nicht nur nicht störend, sondern im Interesse einer Hebung der ganzen Wirkung erwünscht. Wenn diese Verschiedenheit der Farbentöne nun einerseits durch eine etwas andere Zusammensetzung der Legirung bedingt sein mag, so liegt doch der Hauptgrund für dieselbe in der verschiedenen Struktur der zur Verwendung gelangten Theile. Während gegossenes Metall deutlich krystallinisch erscheint, ist bei gewalztem und geprägtem Metall die krystallinische Struktur weniger ausgeprägt. Man macht oft die Erfahrung, dass bei einem Gussstück, wenn Lösungen auf dasselbe einwirken, die Struktur deutlich in Form grosser Krystallblätter hervortritt (moiré), was beim Oxydiren oft äusserst störend ist. Wenn in einem solchen Falle die fernere Bearbeitung ein Verschwinden der Krystalle nicht herbeiführt, so ist ein Ausglühen mit nachfolgendem Beizen unerlässlich.

c) Aber nicht allein die Struktur übt Einfluss auf die Färbung aus, sondern auch die Beschaffenheit der Oberfläche an sich.

Man erhält oft verschiedene Färbungen, je nachdem die Oberfläche rauh ist (wie der Gegenstand vom Sandgebläse oder vom Beizen kommt) oder ob sie ganz oder theilweise polirt oder ciselirt ist. So kann es auch hier vorkommen, dass an einem und demselben Gegenstand

die Politurstellen in ganz anderer Farbe erscheinen, wie das Uebrige; ein Kontrast, der aber, wie bereits erwähnt, in der Regel nicht unerwünscht ist, da die Farben sich gewöhnlich nur in der Nuance unterscheiden, wodurch eine gewisse Lebhaftigkeit in den Ton hineinkommt.

Aber noch ein weiterer Fall kann eintreten. Manche Metalle, die keine gefärbten Verbindungen bilden oder in ihrer ursprünglichen Farbe keine ansprechenden Objekte liefern würden, wie z. B. Zink, werden vermessingt oder verkupfert. Nun darf man nicht glauben, dass eine Färbung, welche auf gewöhnlichem Kupfer erfolgt, mit denselben Hülfsmitteln auch auf Kupfer zu erzielen sei, welches auf Zink galvanisch niedergeschlagen ist. Das ist nicht der Fall; es kann sogar vorkommen — und besonders passirt dies, wenn der Niederschlag nur ganz geringe Stärke hat —, dass eine Färbung überhaupt nicht, oder nur stellenweise auftritt, so dass der Gegenstand gesprenkelt aussieht. Möglicher Weise ist diese Wirkung galvanischen Strömen zuzuschreiben, die durch den Kontakt von Zink und Kupfer hervorgerufen werden. Besonders auffallend ist diese Erscheinung an solchen Stellen, an welchen der Niederschlag winzige, mit dem unbewaffneten Auge nicht wahrnehmbare Lücken aufweist.

d) Nicht weniger wie in erwähnten Fällen kommt es darauf an, ob man grosse (besonders glatte) Flächen zu oxydiren hat, oder solche kleineren Umfangs. Die Behandlung der letzteren ist eine wesentlich leichtere und können auf diesen viel eher gleichmässigere Resultate erzielt werden, wie auf ersteren.

e) Ferner fällt es ins Gewicht, ob die zu oxydirenden Gegenstände erwärmt werden dürfen oder nicht; ob sie nur schwache Hitze ertragen können oder ob man sie nach dieser Richtung hin stärker beanspruchen kann. Dabei bereitet es oft grosse Schwierigkeiten, eine g l e i c h m ä s s i g e Erwärmung, die zur Erzielung einer gleichmässigen Oxydationsschicht oft erforderlich ist, herbeizuführen.

f) Des Weiteren macht es grossen Unterschied, ob wenige Gegenstände vorhanden sind, die in der Färbung gut durchgearbeitet werden können, oder ob Massenartikel vorliegen, bei denen solch' eingehende Behandlung in Folge des Preises nicht statthaft ist.

II. Die Färbung ist abhängig von der Reinheit und der Anwendungsform der erforderlichen Chemikalien.

Man sollte zu Zwecken der Metallfärbung auf möglichste Reinheit der zur Verwendung gelangenden Chemikalien sehen und sich, wenn eine Färbung nicht gelingt, trotzdem man glaubt, Alles sachgemäss und richtig ausgeführt zu haben, von der Brauchbarkeit der angewandten Stoffe überzeugen. Ein Beispiel möge dies zeigen. Es sollte ein Messinggegenstand schwarz gefärbt werden. Zur Ausführung der Färbung wurde die bekannte ammoniakalische Lösung von Kupferoxydammonium mit darin suspendirtem $CuCO_3$, welches im Handel unter dem Namen „Bergblau“ zu haben ist, gewählt. Das Schwarz wollte aber nicht die gewünschte Tiefe und Haltbarkeit annehmen, trotzdem kein Versehen vorgekommen war. Es zeigte sich schliesslich, dass der Grund Mangel an Kupferkarbonat war, da das Bergblau nur

zur Hälfte aus solchem bestand, während die andere Hälfte aus unwirksamen Beimengungen bestand. So konnte es nicht Wunder nehmen, dass die Färbung nicht nach Wunsch ausfiel. Aber nicht bloss hier, sondern bei einer ganzen Reihe von chemischen Produkten ist dem so. Ein minimaler Säuregehalt, den die nicht reinen Substanzen oft noch besitzen, kann das Auftreten einer Farbe in Frage stellen, indem die Säure das sich bildende Oxyd ganz oder theilweise wieder auflöst.

Neben der Reinheit der Chemikalien kommt aber auch — und das ist ein sehr wesentlicher Punkt — die Form ihrer Anwendung in Betracht.

1. Manche Substanzen brauchen nur trocken aufgebürstet zu werden, um die gewünschte Wirkung hervorzubringen. Sie sollen sich dabei nicht selbst in den Poren festsetzen und so mechanisch eine Färbung bewirken, sondern ihr Gehalt an Schwefel oder Sauerstoff soll an das zu färbende Metall abgegeben werden, wie wir dies z. B. beim trockenen Anbürsten von Arsen- oder Antimonsulfiden, Eisenoxyd oder einem Gemisch derselben beobachten.

2. Manchmal ist es vortheilhaft, diese Wirkung durch anwesende Feuchtigkeit zu verstärken. Man rührt dann die betreffenden Chemikalien mit Wasser, Alkohol, Schwefelammonium, Ammoniak u. a. zu einem dünnen Brei an, welchen man in ganz dünner, gleichmässiger Lage aufträgt und nach dem langsamen Eintrocknen abbürstet. Ganz besonders eignen sich für dies Verfahren wiederum Antimon- und Arsensulfide mit Schwefelammonium oder Ammoniak oder Eisenoxyd und Graphit mit Wasser angemacht.

3. In vielen Fällen ist es nöthig, die Chemikalien in Lösung zu bringen. Die Bereitung einer solchen ist des Oefteren mit Schwierigkeiten verknüpft, manchmal geradezu unmöglich. Hier helfen lediglich chemische Kenntnisse. Es dürfte ein vergebliches Bemühen sein, wollte man versuchen, Blei- oder Bariumsalze mit Sulfaten zusammen in Lösung zu bringen, da sich unfehlbar Blei- bezw. Bariumsulfat ausscheiden würde. Auf Schwierigkeiten stösst man bei der Lösung von Antimonverbindungen in Wasser, indem sich leicht basische Körper abscheiden. Ferner ist darauf zu sehen, dass man die Lösung nicht in Gefässen vornehme, welche von den verwendeten Substanzen angegriffen werden. Kupfersalzhaltige Lösungen soll man nie in eiserne Gefässe geben, da sich das Kupfer ausscheiden und sich von der Gefässwand eine äquivalente Menge Eisen an seine Stelle setzen würde, so dass man schliesslich an Stelle eines wirksamen Kupfersalzes ein vielleicht störendes Eisensalz im Bade haben würde. Ausserdem dürfte die Lebensdauer eines so beanspruchten eisernen Gefässes eine sehr kurz bemessene sein.

Ist die Lösung richtig bereitet, so entsteht die weitere Frage, wie dieselbe angewendet werden soll.

Das eine Mal ist ein Aufbürsten auf den Gegenstand erforderlich, das andere Mal ein Eintauchen. Hiebei ist es wiederum nicht einerlei, ob das Eintauchen in die kochende oder kalte Lösung geschieht, ob der Gegenstand vorher erwärmt war oder nicht, ob dies Erwärmen besser im Trockenofen oder durch heisses Wasser geschieht und weiter, wie lange das Eintauchen dauern soll. Alles dies hat Einfluss auf das Resultat.

Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass auch hier, wie bei allen galvanostegischen Arbeiten, die Oberfläche tadellos sauber, d. h. frei von Fett und Oxyd sein muss, wenn man des Erfolges sicher sein will. Geringfügige Flecken, denen man beim Galvanisiren keine Beachtung schenkt, weil sie kaum stören, sind hier zu vermeiden, da sie nach dem Färben des Gegenstandes, anstatt verdeckt zu werden, noch mehr hervortreten.

a) Das Aufbürsten der Lösung. Das Aufbürsten der Lösung hat vor dem Tauchverfahren verschiedene Vortheile und sollte nach Möglichkeit oft Verwendung finden. Der erste ist wohl der, dass es oft mit Schwierigkeiten und grossen Kosten verknüpft ist, die Gefässe zu beschaffen, in welchen sich grosse Gegenstände behandeln lassen. Das Hantiren in ihnen ist sehr unbequem; die Menge der Flüssigkeit erfordert viel Brennmaterial, wenn das Bad heiss anzuwenden ist; der Preis der Chemikalien fällt bei solchen Mengen oft ebenfalls ins Gewicht; die Farbe wird heller, wenn bereits einige Oxydationen in dem Bade vollzogen sind. Hohle, nicht ganz absolut dichte, verkupferte oder vermessingte Zinkgegenstände dürfen unter Umständen — z. B. wenn die Flüssigkeit Kupfersalze enthält — nicht in dieselbe eingetaucht werden, da die Lösung ins Innere eindringen und das Zink eine Ausscheidung von Kupfer veranlassen würde.

Kann man sofort zur Bürste oder auch einem Schwamm greifen, so reicht man schon mit einer Flüssigkeitsmenge von 1 bis 2 l, oft sogar noch mit weniger aus. Die Lösung wird nach diesem Verfahren stets auf den erwärmten Gegenstand aufgetragen und derselbe so lange gebürstet, bis die betreffende Stelle — man wählt stets einen abgegrenzten Theil zur Behandlung — vollständig trocken ist. In der Regel erwärmt man den Gegenstand so stark, dass bei Anfang des Bürstens ein leichtes Verdampfen der aufgetragenen Flüssigkeit beginnt. Diese Erwärmung richtig zu treffen, ist von grosser Wichtigkeit, da von ihr wesentlich die Wirkung der Lösung abhängt. Nach dem Eintauchen der Bürste oder des Schwammes ist ein tüchtiges Ausschleudern bezw. Ausdrücken nöthig, damit beim Bürsten keine Tröpfchen an dem Gegenstand herunterlaufen, da diese unfehlbar zu Flecken, deren Entfernung meist sehr misslich ist, Anlass geben. Wenn beim Bürsten der Gegenstand zu lange feucht bleibt, benutzt man zur Vollendung am besten eine fast trockene Bürste. Oft verwendet man mit grossem Vortheil ein ganz leicht mit der Lösung angefeuchtetes Leinwandläppchen, oder schlägt auch wohl in dasselbe ein angefeuchtetes Wattebäuschchen ein und reibt damit den Gegenstand leicht ab. Die erzielte Farbe ist oft unansehnlich und muss durch eine weitere, später zu besprechende Behandlung erst herausgearbeitet werden.

b) Das Tauchverfahren. Soll ein Objekt mit Hülfe des Tauch- oder Ansiedeverfahrens gefärbt werden, so sorge man dafür, dass genügend grosse Gefässe verwendet werden, die Menge der Flüssigkeit nicht zu knapp bemessen sei und der Gegenstand in derselben in steter Bewegung erhalten werde. Manche Oxydationen fallen nur nach Wunsch aus, wenn die Lösung nicht nur heiss, sondern kochend zur Anwendung kommt. Bringt man nun den kalten Gegenstand in die thatsächlich kochende Lösung, so entzieht er derselben so viel Wärme, dass der

Eintritt der beabsichtigten Wirkung erst später, oft unvollkommen, erfolgt. Man sollte deshalb überall dann, wenn in warmem Bade gearbeitet werden soll, den Gegenstand kurze Zeit in kochendes Wasser zur Vorwärmung eintauchen und dann unverzüglich ins Bad bringen. Dies Eintauchen in kochendes Wasser darf nicht lange währen, damit sich nicht ein sichtbares Oxydhäutchen bilden kann.

Man muss ferner darauf sehen, dass die Lösung klar sei und nicht irgend welche Substanzen in ihr suspendirt sind, z. B. basische Salze in Folge der Einwirkung des Wassers, Niederschläge durch doppelte Umsetzungen, da sich diese auf den Objekten ablagern können und dann dieselben an der betreffenden Stelle vor dem Angriff der Flüssigkeit schützen, so dass Flecken entstehen.

Vor allen Dingen beachte man, dass die zum Oxydiren gebrauchten Lösungen in der Regel nur dann eine gute Wirkung äussern, wenn sie stark verdünnt sind, während nur in seltenen Fällen eine konzentrirtere Lösung angezeigt erscheint.

Bei Anwendung kochender Lösungen verdunstet sehr viel Wasser und muss von Zeit zu Zeit ersetzt werden, was in der richtigen Menge leicht gelingt, wenn man sich bei Beginn des Arbeitens merkt, wie hoch die Flüssigkeit im Gefäss gestanden hat.

Manche Färbungen, obwohl sie an sich sehr haltbar und brauchbar sind, vertragen Spülen weder in kaltem noch in heissem Wasser, besonders solche, die durch $CuCl_2$ oder durch solches enthaltende Bäder gewonnen sind. In anderen Fällen dagegen erhält man gerade durch diese nachträgliche Behandlung mit Wasser und tüchtiges Durcharbeiten effektvolle Resultate.

4. Manchmal benutzt man zur Färbung mit grossem Vortheil auch Körper in gasförmigem Zustand: Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Essigsäuredämpfe. Zu diesem Zwecke bedient man sich eines passenden, gut schliessenden Kastens, am besten mit Glaswand, um beobachten zu können. In demselben sind an geeigneter Stelle Gefässe aufgestellt, in welche man z. B. verdünnte Essigsäure geben kann, oder falls Kohlensäure angezeigt ist, Wasser mit Kalkspath oder Kreide. In letzterem Falle ist in dem Kasten ein Tropftrichter angebracht, aus dem in regelmässigen Zwischenräumen ein Tropfen Säure in das Gefäss fällt und eine gelinde Kohlensäureentwickelung verursacht. Man sieht leicht, dass es sich in diesen Fällen um Erzeugung antiker Patina handelt; doch können auch andere Farben hervorgerufen werden, indem man Schwefelwasserstoff erzeugt dadurch, dass man das Gefäss mit Kreide durch ein solches mit Schwefeleisen ersetzt. Auch hier gilt das für Flüssigkeiten Gesagte: die Gase dürfen nur in geringer Menge vorhanden d. h. verdünnt sein, und zwar mit der im Kasten befindlichen Luft.

Die Gegenstände müssen leicht voroxydirt sein, bevor sie eingebracht werden. Ferner ist es sehr wichtig, ja sogar unerlässlich, dass sie einen Hauch Feuchtigkeit auf ihrer Oberfläche besitzen. Diesen kann man dadurch erzeugen, dass man die Objekte schnell durch Wasserdampf zieht, besser aber noch, wenn sie kalt sind, leicht anhaucht. Das Entstehen sichtbarer, wenn auch noch so winziger Tröpfchen, muss dabei vermieden werden, da diese zu Fleckenbildung Anlass geben.

Die Dauer der Einwirkung beträgt Stunden bis Tage, je nach dem zu erzielenden Effekt. Immer aber muss man bedenken, dass die eigentliche Farbe erst beim nachträglichen Durcharbeiten zu Tage tritt. Vorzügliche Resultate wurden auf diese Weise z. B. auf verkupfertem Zink erhalten, wenn man dasselbe erst mit einer unter „Braun auf Kupfer" angeführten Lösung bürstete, mit heissem Wasser spülte, leicht abbürstete und erkalten liess. Durch den Athem wurde ein dünnes Flüssigkeitshäutchen darauf erzeugt und das Objekt dann der Wirkung der Essigsäuredämpfe im Kasten ausgesetzt. Nach zwölfstündiger Einwirkung zeigte sich nach dem Bürsten mit Wachs ein gut haftendes, transparentes Braungrün.

Die Wahl der Farbe.

Die Wahl der Färbung ist in vielen Fällen ganz besonders schwierig. Leider muss der Fabrikant oft den geschmacklosesten Wünschen des Publikums Rechnung tragen, selbst wenn sein Gefühl sich dagegen sträubt.

Wenn z. B. Jemand einen modernen Wandarm für elektrische Lampen antik — grün — patinirt haben will, so kann man eine solche Geschmacksverirrung nur bedauern, wenn die Lampen in geschlossenen Räumen angebracht werden sollen, in denen Patina nicht erwartet werden kann. Dies ist widersinnig; man sollte es also nicht verlangen. Anders liegt der Fall, wenn ein Kandelaber im Freien aufgestellt werden soll und, Wind und Wetter ausgesetzt, sich aller Voraussicht nach patiniren wird; hier würde es gerechtfertigt sein, dass man, der Natur vorgreifend, dem Auge sofort das definitive Bild des Objektes darbietet.

Wiederum ist es eine andere Sache, wenn die Antike an geeigneten Objekten nachgeahmt ist. Wenn diese im Zimmer aufgestellt werden, so wird sich Jedermann damit einverstanden erklären.

Sehen wir ein kleines menschliches Figürchen in Silber ausgeführt, so berührt uns der warme, weisse Ton sehr angenehm. Wollte man die Figur in Lebensgrösse ebenfalls in Silber in gleicher Weise ausführen, so würde man allgemeinem Kopfschütteln begegnen.

Man muss ferner bei der Wahl der Färbung stets berücksichtigen, ob der betreffende Gegenstand ohne oder mit Ciselirung vorliegt. Im ersteren Falle wird man eine dunklere, im letzteren eine hellere Oxydirung wählen, damit nicht durch den tieferen Ton die feinen Nuancirungen in der vorangegangenen Bearbeitung dem Auge verloren gehen — ein Umstand, der bei der Färbung von Rohgüssen fortfällt, da bei diesen durch die Oxydation oft das Unschöne gedeckt werden kann. Die Färbung kann sowohl, sagt Buchner, die aufbauenden Linien in ihrem deutlichen Hervortreten unterstützen als auch schwächen, denn je dunkler die Farbe ist, desto mehr werden Details verschwinden. Im Allgemeinen kann man daran festhalten, dass mittlere Töne auch die beste mittlere Wirkung hervorbringen, indem Nebenlinien nicht zu stark hervorgehoben werden, die Hauptlinien jedoch gut zur Geltung gelangen. Je einfacher dann ein Gegenstand ist, je weniger Linien überhaupt in Erscheinung treten sollen, je gröber oder grösser das Detail ist, desto dunkler kann derselbe gehalten werden.

Es ist ohne grosse Schwierigkeit möglich, auf demselben Gegenstand verschiedene Färbungen zu erzielen. Soll dies geschehen, so ist äusserste Vorsicht in der Wahl der Farbe geboten. Das Bunte soll man stets vermeiden, es ist unschön und zeugt von wenig entwickeltem Geschmack. Ab und zu tauchen derartig behandelte Gegenstände im Handel auf; so z. B. Reliefs, bei denen Grau (Antimon) mit schwach abgetöntem Kupfer wechselt und deren Aussehen das Auge beleidigt. Wenn aber schon bei zwei Farben das Aeussere ein wenig vortheilhaftes ist, wie viel mehr wird dies der Fall sein, wenn gar drei oder vier nicht harmonirende Farben sich neben einander vorfinden!

Wenn man nun einerseits das Bunte vermeiden soll, so soll man andererseits nicht in das andere Extrem der Gleichförmigkeit und Eintönigkeit verfallen. In neuerer Zeit kamen kleine Figuren von Bismarck und Luther in den Handel, welche eine glänzende Illustration dazu lieferten, wie man einen Gegenstand nicht behandeln soll. Die Figur Bismarcks war braun angestrichen. Das Gesicht zeigte dieselbe Farbe wie der Rock. Nur vom Helm und den Knöpfen war die Farbe theilweise wieder entfernt, so dass diese den gelben Ton des Metalls zeigten. Das Ganze war matt gehalten. Die Figur Luthers war gerade das Gegentheil — sie war blank geputzt. Die Farbe war auf chemischem Wege, anscheinend mit Hülfe von Antimonsulfid und Eisenoxyd zu Stande gekommen. Der Ton war durchweg ohne jede Abstufung, einschliesslich des Postaments. Beides war gleich hässlich und überaus geschmacklos.

Der richtige Weg, den man einschlagen soll, ist die Behandlung in derselben Farbe mit verschiedenen Abstufungen. Weit davon entfernt, bunt auszusehen, giebt eine Wahl verwandter Farben dem Gegenstand Leben, wenn hellere und dunklere Töne in vortheilhafter Weise nach unserem Gefühl richtig vertheilt sind, d. h. die Höhen hell, die Tiefen in allmähligem Uebergang dunkel; ausserdem ist es noch sehr wünschenswerth, dass an den höchsten Stellen und den aufbauenden Linien das Grundmetall in bescheidenem Umfange, in die Farbe verlaufend, zu Tage tritt. Bei Reliefs und Büsten von Personen jedoch hüte man sich — allerdings im Widerspruch mit dem eben Gesagten — besonders den Nasenrücken durch Abtönung stark hervorzuheben, weil dadurch Reflexe hervorgerufen werden, die den ganzen Gesichtsausdruck stark beeinflussen.

Glänzende grössere Flächen vermeide man unter allen Umständen. Sie stören ausserordentlich, indem sie dem Objekt ein unruhiges Aussehen verleihen und manche Parthien nicht zur Geltung kommen lassen, wodurch der Gegenstand wesentlich verändert erscheint. Sind derartige stark reflektirende Flächen oder Kanten, die bei untergeordneter Bedeutung für das Ganze zu stark hervortreten, entstanden, so ist es in der Regel nicht schwer, ohne die Oxydirung aufs neue vornehmen zu müssen, auf eine der unten angegebenen Weisen eine Mattirung herbeizuführen.

Man beachte ferner die Eigenart, welche ein Metall in seiner Bearbeitung erheischt und bringe damit nicht die Behandlung in Widerspruch; so z. B. würde es thöricht sein, einen Gegenstand der Kunstschmiederei zu verkupfern und entsprechend zu färben, denn das Kupfer erfordert zu seiner Bearbeitung eine wesentlich andere Technik wie das Eisen.

Ebenso lasse man sich nicht verleiten, Eisen grün zu patiniren, denn „Grün" entsteht lediglich auf Kupfer und seinen Legirungen, nie und nimmer aber auf Eisen.

Behandlung der Gegenstände vor dem Färben.

Die Behandlung der Gegenstände vor dem Färben ist genau dieselbe, wie bei allen galvanostegischen Arbeiten. Nur die sauberste Oberfläche lässt gleichmässige Resultate erwarten. Die häufigen Klagen, dass man mit einem Bade nicht zurechtkomme, haben nicht selten ihren Grund in mangelhafter Reinigung — Entfettung sowohl wie Dekapirung. Man glaubt, weil die Oberfläche ja doch oxydirt wird, sei eine peinliche Befreiung derselben von einem Oxydhauch, der sich noch hier und da zeigt, nicht nöthig. Diese Ansicht ist grundfalsch und wird man sehr bald nach einigen Versuchen davon zurückkommen, wenn man gesehen hat, dass die Farbe nicht gleichmässig ausfällt und die mangelhaft gereinigten Stellen nur noch mehr hervortreten. Wird nicht genügend darauf geachtet, dass die Reinigungsmittel aufs gründlichste durch Spülen und Bürsten entfernt werden, so entstehen an den betreffenden Stellen (besonders betrifft dies die Tiefen) hellere, sehr unerwünschte Streifen, welche die ganze Arbeit in Frage stellen, und eine vollständige Dekapirung und erneute Oxydirung erfordern.

Misslingt eine Färbung, so beizt man den Gegenstand, wenn es ein nicht weiter bearbeiteter Guss ist, in der Glanz- oder Mattbrenne, je nach dem zu erzielenden Effekt; ist aber das Objekt theilweise polirt oder ciselirt, so hängt man dasselbe in eine schwache Cyankaliumlösung, welche zum grössten Theil die gebildete Oxydschicht auflöst. Eine weitere Behandlung mit Schlemmkreide entfernt dann leicht mit nachfolgendem Gebrauch der Cyankaliumbeize den Rest der Oxydirung.

Bevor man den Gegenstand in ein kochend anzuwendendes Bad bringt, thut man gut, ihn in heissem Wasser vorzuwärmen, damit dem Bade die Wärme nicht entzogen werde und seine Wirkung bei Beginn zu träge sei, wodurch meistens Ungleichmässigkeiten eintreten.

Soll die Oxydirung durch Aufbürsten einer Lösung hervorgerufen werden, so muss der Gegenstand im Trockenofen möglichst gleichmässig erwärmt werden. Die Höhe der Temperatur ist ganz verschieden; in der Regel genügt es, dass die Wärme eine solche ist, dass die aufgebrachte Flüssigkeit ziemlich schnell verdampft; manchmal ist jedoch von einer Erwärmung vollständig abzusehen und die Behandlung in der Kälte (d. h. bei Zimmertemperatur) vorzunehmen, wobei die gewünschte Wirkung langsam eintritt.

Wird die Färbung durch Auftragen eines Breies oxydirender oder schwefelnder Verbindungen hervorgebracht, so nimmt man den Gegenstand am besten handwarm, so dass die feuchte Masse nur langsam eintrocknet und Zeit hat, eine chemische Wirkung auszuüben.

Behandlung der Gegenstände im Bade.

Sind die Gegenstände ins Bad eingebracht, so müssen dieselben, besonders im Anfang, fleissig bewegt werden, damit etwa im Bade vor-

handene Unreinigkeiten oder geringe Ausscheidungen sich nicht auf denselben absetzen und Flecken verursachen können. Diese Bewegung ist aber auch zur Erzielung einer gleichmässigen Farbe von grosser Wichtigkeit, da naturgemäss an der Berührungsstelle zwischen Gegenstand und Flüssigkeit die letztere in Folge des Oxydationsprozesses verändert, schwächer wird. Es müssen also immer neue Theilchen des Bades durch die Bewegung desselben zur Verbrauchsstelle hingeschafft werden.

Die Dauer der Einwirkung ist ebenfalls ganz verschieden. Sie ist abhängig von dem Wärmegrade der Flüssigkeit, der Metallmasse und, wenn eine Legirung vorliegt, deren Zusammensetzung. Ist die Metallmasse eine grosse, so ist bis zur Beendigung der Oxydation eine längere Zeit nöthig, als wenn dieselbe nur gering ist; Legirungen verschiedener Zusammensetzung, z. B. Messingsorten, lassen sich oft in einem und demselben Bade mit brauchbaren Farben versehen, doch beansprucht die Ausfärbung bei höherem Kupfergehalt meist längere Zeit.

Man sieht hieraus, dass in der Regel Zeitangaben ohne jeden Werth sind; praktische Uebung ist hier die beste Lehrmeisterin.

Der Ton, den die Gegenstände im Bade annehmen, ist fast stets ein stumpfer, unansehnlicher und muss durch die sehr wichtige Weiterbehandlung erst herausgearbeitet werden.

Behandlung der Gegenstände nach der Oxydation.

Die Behandlung der Gegenstände nach dem Oxydiren ist eine sehr wichtige Operation. Wenn auch bei kleinen Gegenständen (Medaillen, Knöpfen etc.) der Ton, mit dem dieselben das Bad verlassen, ohne Weiteres brauchbar ist und nur eines Firnissüberzuges bedarf, so besitzen doch die Gegenstände meist nach dem Ansieden oder Anbürsten eine unansehnliche Farbe, aus der der gewünschte Ton erst herausgearbeitet werden muss. Zur Erreichung dieses Zieles bedient man sich der verschiedensten Mittel.

Zunächst möge darauf hingewiesen werden, dass es nicht gleichgültig ist, wie man die Gegenstände nach dem Verlassen des Bades trocknet.

1. Man lässt die Flüssigkeit abtropfen und erwärmt den Gegenstand, ohne ihn abgespült zu haben, im Trockenofen auf etwa 100°, bis alles anhaftende Wasser verdunstet ist. Dies geschieht z. B. bei patinirten Sachen, ferner aber auch dann, wenn eine Oxydation durch Spülen mit Wasser Einbusse erleidet, wie z. B. manches „Braun“.

2. Man spült den Gegenstand mit kaltem Wasser und trocknet ihn dann auf gleiche Weise. Dies geschieht dann, wenn die Farbe durch Behandeln mit heissem Wasser tiefgehende Veränderungen erleidet, wie man dies z. B. bei Färbungen, die durch chlorkupferhaltige Bäder hervorgerufen sind, beobachten kann. Es ist dabei nicht nöthig, dass man dem Bade von vornherein Chlorkupfer zugesetzt hat; es kann dieses auch durch doppelte Umsetzung entstanden sein, wenn z. B. zur Bereitung eines Bades Kupfersulfat und Chlorammonium Verwendung gefunden haben, wobei sich Chlorkupfer und Ammoniumsulfat bildet.

Oft ist aber gerade der Ton, den man durch Behandlung mit

heissem Wasser erhält, erwünscht und wirkt z. B. bei kleinen Büsten sehr günstig.

3. Wenn der Ton darunter nicht leidet, spült man das oxydirte Objekt stets tüchtig in kaltem Wasser und trocknet dann den Gegenstand dadurch, dass man ihn kurze Zeit in kochendem Wasser verweilen lässt. Die von ihm aufgenommene Wärmemenge genügt meistens, um das ihm noch anhaftende Wasser zur Verdunstung zu bringen. Immerhin aber thut man gut, den Gegenstand noch einige Zeit in den Trockenofen zu stellen.

4. In manchen Fällen ist es möglich, den Ton, nachdem er einigermassen durch später zu erwähnendes Bürsten herausgeholt ist, durch Erwärmen auf 120 bis 200° dunkler zu machen, wobei aber darauf geachtet werden muss, dass keine Löthstellen mit Weichloth vorhanden sind.

5. In wieder anderen Fällen ist es nöthig, den Gegenstand oberflächlich zu bürsten und ihn dann 2 bis 3 Tage am Lichte stehen zu lassen; dabei muss man Sorge tragen, dass die Beleuchtung eine allseitige sei, was man durch öfteres Drehen erreichen kann. Man beobachtet alsdann oft ein sehr starkes Nachdunkeln des anfangs hellen Objektes und darf erst dann das definitive Herausholen der Farbe vornehmen.

6. Wie bereits erwähnt, werden manche Färbungen dadurch erzeugt, dass man oxydirende Substanzen auf den Gegenstand aufträgt und das Pulver nach dem Trocknen wieder abbürstet. Während es nun manchmal angezeigt ist, sofort an die Weiterbearbeitung zu gehen, empfiehlt es sich oft, das Objekt tüchtig abzuspülen, so dass auch aus den Tiefen etwa zurückgebliebene oxydirende Substanz entfernt wird, und erst, nachdem dies geschehen ist, zu trocknen und bürsten.

7. Ferner kann es vorkommen, dass eine Färbung zu dunkel ausgefallen ist. Neben einem weiter unten angegebenen mechanischen Verfahren kann man ein Aufhellen dadurch erzielen, dass man den Gegenstand mit Schlemmkreide, feinstem Bimsteinpulver oder Wiener Kalk bürstet oder ihn ganz schnell durch eine dünne Cyankaliumlösung zieht, spült, trocknet und fertig stellt.

Nach dem Trocknen der Gegenstände wird an die Herausarbeitung des gewünschten Farbentones geschritten. Diese kann auf mehrfache Weise vorgenommen werden.

a) Man behandelt den Gegenstand mit der sogen. „Wachsbürste". Es ist dies eine gewöhnliche Bürste, welche man kurze Zeit auf Wachs abgerieben hat, so dass ihre Borsten einen dünnen Wachshauch erhalten. Man sorge dafür, dass man Bürsten verschiedener Grösse — schmale und breite — vorräthig habe, um den Gegenstand in allen Tiefen fassen zu können; auch grobe und weiche Bürsten müssen zur Stelle sein. Man beachte, dass man nicht immer die Spitze der Bürste benutze, da nach Abnutzung derselben die Bürste ziemlich unbrauchbar ist. Die einmal dafür bestimmten Bürsten dürfen zu nichts anderem benutzt werden, als zum Wachsen der ursprünglichen Farbe.

Manchmal nimmt man das Wachsen auch so vor, dass man aufgelöstes Wachs mit einem Tuch, Bürste oder Pinsel auf den Gegenstand aufträgt und dann bis zum Trocknen des Ueberzugs bürstet. Derartige Lösungen bezw. sich eignende Zusammenstellungen sind folgende:

1. Man kocht 50 Gewichtstheile Kernseife und 150 Gewichtstheile japanisches Wachs in 1 l Wasser und verwendet die Lösung nach dem Erkalten.

2. Man löst $^1/_2$ kg Wachs in 1 l heissem Terpentin.

Nach dem Wachsbürsten tritt die Grundfarbe in der Regel hervor, und zwar mit einem angenehmen Halbglanz, welcher durch einen dünnen Wachsüberzug bedingt ist und ein nachträgliches Firnissen mit Schellack, Zaponlack u. s. w. meistens überflüssig macht, da der Schutz durch die Wachsschicht genügende Sicherheit gegen äussere Einflüsse bietet. Man sollte aber nicht versäumen, einem Probeobjekt einen Firnissüberzug zu geben, da oft durch einen solchen noch die Wirkung gesteigert wird.

Beim Bürsten hat man darauf zu achten, dass die Färbung eine gleichmässige bleibe; es darf nicht eine Stelle — falls man nicht ganz besondere Wirkungen beabsichtigt — stark, eine andere weniger intensiv gebürstet werden. In der Regel treten nach diesem Bürsten die hohen Stellen schon ohne Weiteres mit einer helleren Nuance hervor und bringen Abwechselung.

Man thut gut, wenn das Wachsbürsten vollendet und die Farbe zufriedenstellend ausgefallen ist, den Gegenstand mit einem weichen Hirschleder, unter Umständen auch mit grober Leinwand abzureiben. Hiedurch wird einerseits der matte Glanz noch gehoben, andererseits werden bei sorgfältiger Arbeit die höchsten Stellen derart blossgelegt, dass das Grundmetall hervortritt und in allmähligem Uebergang in der Oxydationsschicht verläuft, während weniger hohe Stellen eine hellere Nuance des Tones der tiefsten Stellen aufweisen.

Macht das Ganze jetzt einen harmonischen Eindruck, so bürstet man nochmals leicht mit der Wachsbürste über die vielleicht zu glänzend gewordenen Höhen, so dass diese ihre Wachsschicht wieder erhalten.

In manchen Fällen ist aber eine noch weiter gehende Behandlung nothwendig. Manche Parthien, wie schmale, glatte Ränder wünscht man hochglänzend im Farbenton des Grundmetalls. An diesen Stellen muss entweder auf der Drehbank, durch den Schaber u. s. w. die Oxydschicht entfernt und dann zum Poliren geschritten werden. Hiebei ist grosse Vorsicht nöthig. Die Flüssigkeiten, welche das leichte Gleiten des Polirstahles oder Blutsteines auf dem Arbeitsstück befördern sollen, wie Galle oder Seifenwasser, dürfen nicht auf die Oxydationsschicht gelangen und soll der Stahl nur eben damit angefeuchtet werden, wobei die Arbeit allerdings nicht so flott von Statten geht, wie wenn man aus dem Vollen herausarbeiten kann. Ein Einlegen der Gegenstände in Weinsteinwasser ist ebenfalls ausgeschlossen, da dieses die Oxydirung meist sehr stark angreift. Nächstdem muss das Objekt natürlich nochmals gewachst werden, wobei man ein Ueberbürsten der polirten Stellen wohl kaum wird vermeiden können. Sollen diese aber ihren Hochglanz behalten, so reibt man kräftig mit dem Putzleder die Wachsschicht ab und firnisst, weil sonst in Folge der Einwirkung der Luft die Politur leicht blind wird und der Gegenstand ein todtes Aussehen erhält.

b) Manchmal ist eine Oxydirung bezw. Schwefelung (durch Schwefelammonium, Schwefelleber auf Kupfer oder Messing) so widerstandsfähig, dass ein Wachsbürsten selbst mit den gröbsten Bürsten nicht zum Ziele führt. In solchen Fällen nimmt man seine Zuflucht zu Kratzbürsten

aus Metalldraht. Bequem sind solche in den verschiedensten Drahtstärken für Handbetrieb, sehr vortheilhaft langsam laufende Cirkularbürsten.

Eine sehr zweckmässige Konstruktion derselben ist die von Stauder. Die Bürste besteht aus einem Metallfutter, welches sich zusammensetzt aus einem Mittelstück nebst zwei aufschraubbaren Seitenscheiben und den Bürstenbüscheln. Das Mittelstück trägt an seinem Rande Rillen

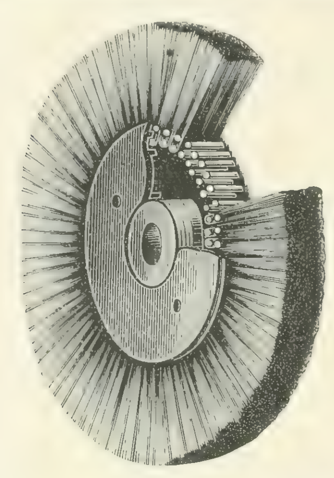




Fig. 116.

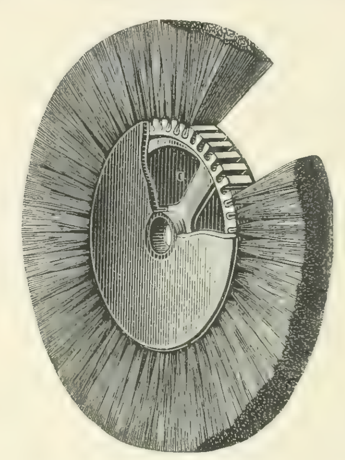


Fig. 117.

Kratzbürste von Stauder.

oder Stifte in bezw. auf welche leicht auswechselbare Bürstenbüschel (Fig. 118) geschoben werden, wie aus Fig. 116, 117 und Fig. 119 leicht ersichtlich ist. Eine solche Bürste besitzt den Vortheil, dass das Metallfutter unverschleisslich, ein Herausfliegen der Bündel auch nach langem Gebrauch ausgeschlossen und ein Auswechseln der Büschel leicht aus-



Fig. 118.

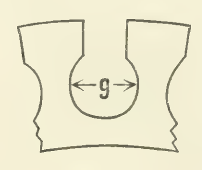


Fig. 119.

führbar ist. Auf diese Weise bedarf man nur einiger weniger Futter, da dieselben für jede Art Material verwendbar sind.

Zunächst versuche man die Durcharbeitung der Oxydationsschicht mit einer Bürste, die mit Borsten oder feinstem Messingdraht beschickt ist, um dann nach Gutdünken oder Erfolg zu einer immer gröberen zu greifen. Liegt eine Graufärbung vor, so darf natürlich eine Messingdrahtbürste keine Verwendung finden, da sonst die Farbe einen gelblichen Schimmer annehmen würde; in diesem Falle benutzt man eine Bürste mit Eisendrahtbüscheln.

Die Hauptschwierigkeit dieser Behandlung liegt besonders in der Erzielung eines gleichmässigen Tones. In der Regel werden durch das energische Bürsten manche Stellen einen zu starken Glanz erhalten haben. Diesen bringt man leicht durch Bürsten mit Wachs fort. Sollte der dabei hervortretende Halbglanz ebenfalls nicht erwünscht sein, so greift man zur Oelbürste.

c) Die „Oelbürste“ ist eine mit einem Hauch Oel versehene, am besten weiche Bürste. Die Wahl des Oeles ist verschieden: Olivenöl, Lavendelöl, Rüböl, Maschinenöl. Bei allen ist darauf zu achten, dass in demselben keine Spur Säure oder Salz vorhanden ist. Das Oel breitet man in dünnster Schicht auf einer Glasscheibe aus und schlägt einige Mal mit der Bürste darauf. Dabei bleibt schon genügend Oel für die Behandlung der oxydirten Gegenstände an den Borsten haften.

Man beachte, dass die Wirkung der Oelbürste eine sehr energische ist und sei bei ihrer Anwendung vorsichtig. Es kommen aber Fälle vor, wo sie allein noch nicht genügt. Man muss sie alsdann mit einem Anflug feinsten Schmirgels oder Bimsteinpulvers versehen, um die gewünschte Wirkung zu haben. Dies kann z. B. eintreten, wenn man bei Herstellung von Altsilber das Objekt durch Behandlung mit Schwefelammonium mit einer stärkeren Schicht Silbersulfid versehen hat. Etwas in den Tiefen sich festsetzender Schmirgel verursacht einen röthlichen Ton und muss mit einer Bürste sorgfältig entfernt werden. Diese Bürste darf dann nur diesem Zwecke dienen und zu nichts anderem mehr verwendet werden. Auch hier muss ein Nachgehen mit Putzleder folgen, erforderlichen Falls noch ein Wachsen und Firnissen. Die hiebei benutzten Wachsbürsten müssen, da sie etwas Oel aufnehmen, allein gelegt werden und dürfen zu anfänglichem Wachsbürsten nicht mehr benutzt werden.

Ferner kann der Fall eintreten, dass eine Behandlung mit Graphit angezeigt ist. Hiebei ist ebenfalls die äusserste Vorsicht geboten. Man arbeite mit den geringsten Mengen; einige Stäubchen an der Oelbürste sind völlig ausreichend.

Es muss nun jedem überlassen bleiben, sich aus diesen Behandlungsmethoden die im gegebenen Fall angezeigten herauszunehmen, da spezielle Angaben bei jeder Oxydationsvorschrift nicht thunlich oder nicht möglich sind. Bei einiger Uebung wird jeder hiernach in der Lage sein, selbst den richtigen Weg zu finden.

Dies vorausgeschickt, wollen wir uns jetzt zum speziellen Theile — der Färbung der wichtigeren Metalle und ihrer Legirungen — wenden. Der voranstehende allgemeine Theil sollte jedoch erst fleissig studirt werden, bevor zum Färben geschritten wird; denn es ist meist leichter, ein Objekt zu oxydiren, als das erhaltene Oxyd zu bearbeiten und Effekte in richtiger und angemessener Weise herauszuholen. Dies erfordert nicht allein Uebung, sondern auch Geschmack und Erfahrung. Gerade der so wichtige Punkt — Bearbeitung der Oxydationsschicht — wird, so viel dem Verfasser bewusst, von keinem der vorhandenen Bücher, welche die Metallfärbung selbständig oder als Anhang behandeln, genügend gewürdigt und ist dieser Mangel oft der Grund, weshalb diese Bücher als unbrauchbar vom Fabrikanten bei Seite gelegt werden.

Aus allem Gesagten dürfte aber auch hervorgehen, dass man an

die Metallfärbung nicht irgend einen Jungen aus der Fabrik stellen kann, der mechanisch einzelne Handgriffe ausführt, sondern dem intelligentesten Arbeiter Gelegenheit geben soll, die Metallfärbung zu erlernen und an vorhandenen, in der Farbe gut durchgeführten Gegenständen den Blick zu schärfen und zu üben, und möge es gestattet sein, hier nochmals zu betonen, dass es nicht nur wünschenswerth, sondern geradezu unerlässlich ist, dass diejenigen Fach- und Kunstgewerbeschulen, die dem Metallgewerbe dienen sollen, die „Metallochromie", dem Beispiele der Iserlohner Königlichen Fachschule für Metallindustrie folgend, als Unterrichtsfach in ihren Lehrplan aufnehmen. Sie wenigstens kennen zu lernen, ist für den Modelleur oder Ciseleur gerade so wichtig, wie für den Fabrikanten selbst, denn deren Angaben sind in der Fabrik massgebend für die Ausführung, in welcher ein Gegenstand auf den Markt kommen soll. Sind diese selber mit einschlägigen Kenntnissen ausgerüstet und mit den Schwierigkeiten bekannt, so werden sie sich mit dem Meister, der die Metallfärbung ausführt, leichter verständigen und nicht Unmögliches verlangen.

Das Färben von Metallgegenständen durch dünne Metallniederschläge ohne besondere Stromquelle.

Durch Eintauchen eines Metalles in die Lösung eines anderen kann man oft die Ablagerung eines dünnen Metallhäutchens erzielen. Eine solche Abscheidung erfolgt auf zweierlei Art. Entweder das eingetauchte Metall zersetzt schon für sich allein die Lösung und lagert das darin enthaltene Metall auf sich ab, oder diese Metallausscheidung findet erst statt, wenn man das eingetauchte Metall mit einem anderen berührt. Im ersten Falle löst sich das eingetauchte Metall auf und eine äquivalente Menge des in Lösung befindlichen schlägt sich auf demselben nieder (Sud- und Anreibeverfahren); im anderen Falle findet am Arbeitsstück keine Auflösung, sondern nur eine metallische Ausscheidung auf demselben statt (Kontaktverfahren).

Die auf beide Weisen erzeugten Metallhäutchen sind so dünn, dass man sie lediglich als Färbungen auffassen kann, wie dies auch jetzt schon theilweise geschieht. Dies beweisen z. B. die Ausdrücke „Weisskochen" (Sudversilberung) und „Graufärben" (Ansieden von Antimon und Arsen).

Man hat sich aber noch nicht daran gewöhnt, auch die durch Eintauchen in eine entsprechende Lösung entstehenden Häutchen von Gold, Kupfer, Kobalt, Zinn etc. hieher zu rechnen, die aber folgerichtig hieher gezählt werden müssen und auch an dieser Stelle behandelt werden sollen.

Bei allen diesen Abscheidungen, wenn sie für die Metallfärbung brauchbar sein sollen, kommt es darauf an, die Lösung so zu wählen, dass das Metall sich als zusammenhängendes Häutchen ablagert. Das eine Mal muss die Flüssigkeit sauer, das andere Mal alkalisch sein; stets aber sind die Lösungen stark verdünnt zu verwenden, da bei zu starker Konzentration derselben der Niederschlag sich überstürzt und dann nicht mehr ein Häutchen bildet, sondern in Pulverform auftritt. Man wird deshalb gut thun, sich in Bezug auf das Lösungsverhältniss an die unten gegebenen Vorschriften zu halten.

Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass die Gegenstände vollständig fett — und oxydfrei in die Bäder hineinzubringen sind.

I. Sud- und Anreibeverfahren ohne Kontakt.

a) Zink.

1. Das Färben des Zinks durch Kupfer erfolgt durch Eintauchen desselben in eine alkalische Kupferlösung. Man bereitet dieselbe, wenn man in 1 l Wasser 60 g $CuSO_4$ löst und zu der kalten Lösung so viel Ammoniak setzt, dass der anfangs gebildete Niederschlag von $Cu(OH)_2$ sich gerade löst.

Sehr brauchbar erweist sich zu gleichem Zwecke folgendes Bad, dessen Bereitung aber etwas umständlicher ist. Man erwärmt 1 l Wasser auf etwa 60° und trägt in dasselbe 100 g Weinstein und 30 g kohlensaures Kupfer ein. Nach einiger Zeit fügt man in kleinen Portionen Kreide hinzu, und zwar so lange, bis das Aufbrausen, hervorgerufen durch entweichende Kohlensäure, aufhört. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat wieder auf 1 l gebracht. Der Kupferniederschlag erfolgt in diesem Bade langsam; man nimmt die Gegenstände heraus, wenn die Farbe des abgeschiedenen Kupfers die nöthige Tiefe hat.

Benetzt man mit dieser Flüssigkeit Schlemmkreide, so kann diese zur Verkupferung durch Anreiben dienen.

2. Einen dünnen Ueberzug von Zinn auf Zinkgegenständen erhält man auf folgende Weise:

Man erwärmt 1 l Wasser auf 60° und löst in demselben 400 g Weinstein und 200 g Zinnchlorid.

Die mit dieser Lösung behandelten Zinkgegenstände bekommen einen unansehnlich grauen Ton, der durch Bürsten mit weichen Stahlbürsten sofort die weisse Farbe des Zinns annimmt, wenn die Gegenstände vor dem Bürsten nicht abgespült worden sind.

Es könnte hier noch angeführt werden das direkte Färben des Zinks durch einen Niederschlag von Messing, Gold und Silber; doch kann hievon abgesehen werden, weil z. B. die Gelbfärbung des Zinks am besten, einfachsten und sichersten in einem Messingbade durch den galvanischen Strom erfolgt. Der Fall, dass ein Gold- bezw. Silberniederschlag auf Zink unmittelbar erzeugt werden muss, dürfte wohl sehr selten vorkommen. Man wird stets gut thun, die Zinkgegenstände zunächst zu verkupfern um sie dann mit einem Gold- oder Silberüberzug zu versehen.

b) Kupfer.

1. Eine Weissfärbung durch Zinn auf Kupfer erzielt man durch Eintauchen in ein Bad von folgender Zusammensetzung:

In 1 l kochenden Wassers löst man 3 g Zinnchlorür und 50 g Ammoniumalaun.

Ist dem Bade durch den Gebrauch zu viel Zinn entzogen, so werden die Gegenstände missfarbig. In diesem Falle setzt man wieder Zinnchlorür zu, und zwar höchstens 3 g pro Liter.

2. Einen dünnen Ueberzug von Platin auf Kupfer erhält man

in einer siedenden Lösung, welche in 1 l Wasser 15 g Platinsalmiak und 200 g Salmiak enthält.

Nach kurzer Zeit erscheint der Platinüberzug, welcher dann gewaschen, getrocknet und mit Kreide geputzt wird.

3. Ein Goldhäutchen auf Kupfer lässt sich durch Sud sehr leicht erhalten. Die meisten Goldsude sprechen leicht an, lassen aber den Goldgehalt nicht völlig ausnutzen, indem sie sich bald zersetzen. Diesen Uebelstand vermeidet ein von Langbein vorgeschlagenes Bad, welches man sich folgendermassen bereitet. Man stellt sich zwei Lösungen her, nämlich:

a) Man löst in $^3/_4$ l Wasser 5 g phosphorsaures Natrium und 3 g reines Kalihydrat.

b) Man löst in $^1/_4$ l Wasser 16 g Cyankalium (96 %) und 1 g Goldchlorid.

Alsdann werden beide Lösungen gemischt, zum Sieden erhitzt und die Gegenstände eingetaucht. Lässt die Wirkung zu wünschen übrig, so setzt man 5 g Cyankalium zu und bereitet sich ausserdem einen frischen Sud. Die gebrauchte Lösung dient dazu, die Gegenstände vorzusieden, die neue, den Ueberzug zu verstärken und zu vollenden.

4. Ein Silberhäutchen auf Kupfer lässt sich durch Sud ebenfalls sehr leicht erzielen. Das erforderliche Bad stellt man her durch Lösung von 10 g $AgNO_3$ in $^1/_2$ l Wasser und 35 g KCN (98 %) in $^1/_2$ l Wasser und Mischen beider Flüssigkeiten, wobei sich eine klare Lösung von Cyansilberkalium bildet. Der Sud wird in der Wärme, aber nicht kochend verwendet.

Wird die Dauer des Eintauchens ganz kurz bemessen, so erhält man ein glänzendes Silberhäutchen, wird sie länger ausgedehnt, einen matten Ueberzug.

Ist der Silbergehalt nahezu erschöpft, so erfolgt der Niederschlag träge und nicht mehr mit dem gewünschten Glanz. Man kann den Sud dann allenfalls mit 5 bis 10 g KCN pro Liter auffrischen, thut jedoch besser, gleich einen neuen anzusetzen.

Obiges Bad kann auch in der Kälte verwendet werden, wenn man zu demselben noch 15 g KCN hinzusetzt.

Auch durch Anreiben kann auf Kupfer ein dünnes Silberhäutchen erzeugt werden. Dies ist dann wichtig, wenn kleine fehlerhafte Stellen in einer Versilberung ausgebessert werden sollen. Man bereitet sich einen Teig aus 10 g Chlorsilber, 20 g Weinstein, 20 g Kochsalz und der hinreichenden Menge Wasser.

(Das AgCl stellt man her, indem man zu einer Lösung von 12 g Silbernitrat in beliebiger Menge Wasser 36 g Kochsalz setzt. Dabei entsteht ein weisser Niederschlag von Chlorsilber, welchen man abfiltrirt und mit Wasser gut auswäscht. Das Filtrat ist werthlos.)

Dieser Brei wird entweder mit dem Finger oder einem weichen Läppchen auf die fehlerhaften Stellen aufgerieben, wobei Silberausscheidung stattfindet.

Die Aufbewahrung des Teiges muss entweder in Flaschen aus schwarzem Glase oder im Dunkeln geschehen, da das AgCl sich am Licht zersetzt. Diese Paste eignet sich auch vorzüglich zum Putzen angelaufenen Silbers.

5. Stahlgrau lässt sich Kupfer färben durch Ueberziehen mit einer dünnen Schicht von Antimon oder Arsen. Der Niederschlag erfolgt genau so wie auf Messing und möge bei diesem das Nähere nachgelesen werden.

c) Messing.

1. Weissfärbung auf Messing durch einen dünnen Zinnüberzug erhält man auf die beim Kupfer (b, 1) angegebene Weise durch Sud.

2. Einen härteren weissen Ueberzug erhält man durch Ansieden einer Legirung aus Zinn und Antimon. Man stellt sich zu diesem Zweck folgendes Bad her:

In 1 l heissem Wasser löst man 45 g Weinstein (pulv.) und 4 g Brechweinstein.

Zu dieser Lösung setzt man eine solche von 50 ccm Salzsäure (konz.), 125 g pulv. Zinn und 30 g pulv. Antimon.

Nach längerem Sieden in diesem Bade überziehen sich Messingwaaren mit einem glänzenden Metallhäutchen aus Zinn-Antimon.

3. Eine stahlgraue Färbung auf Messing erzielt man, wenn man die Gegenstände in eine erwärmte Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure eintaucht. Diese Lösung ist im Handel zu haben unter dem Namen Liquor stibii chlorati. Oft ist dieselbe zu konzentrirt und muss dann mit Wasser verdünnt werden. Bevor aber dieser Zusatz erfolgt, muss noch eine nicht zu geringe Menge konz. Salzsäure zugesetzt werden, da sich sonst ein weisses Pulver — Algarothpulver — ausscheidet. Die Zusammensetzung desselben ist verschieden: sie hängt ab von den Bedingungen, unter denen die Ausscheidung stattgefunden hat und ist meist $(SbOCl)_2 . Sb_2O_3$.

Ist diese Abscheidung wider Erwarten erfolgt, so setzt man zur kochenden Lösung in längeren Pausen so lange konz. Salzsäure, bis Klärung eintritt.

Die durch diese Lösung erzielte Färbung hat aber einen oft nicht erwünschten Stich ins Bläuliche.

Um diesen bläulichen Schimmer zu vermeiden, bedient man sich statt der Antimonlösung einer solchen aus Arsenchlorür oder Arsenchlorid. Je nach der Zusammensetzung des Bades fällt die Färbung heller oder dunkler aus. (Vgl. auch II, 4 und 5.)

Hellgrau wird sie in folgendem Bade: In einem Gemisch von 1 l konz. Salzsäure und 125 ccm konz. Salpetersäure löst man 45 g Arsenik und 40 g Eisenspähne, erforderlichen Falls unter Zusatz von etwas Wasser erwärmt bis fast zum Kochen und taucht die Gegenstände ein.

Dunkelgrau wird die Färbung in folgender erwärmter Lösung:

Zu 1 l Wasser giebt man 150 ccm konz. Salzsäure, 40 ccm konz. Schwefelsäure und 80 g Arsensäure.

Des öfteren ist ein leichtes Kratzen des gut haftenden Niederschlags mit einer feinen, langsam rotirenden Stahlbürste von grossem Vortheil für das Aussehen der Farbe.

4. Einen dünnen Ueberzug von Platin erhält man auf die gleiche Weise, wie beim Kupfer (b, 2) angegeben wurde.

5. Färbung durch Silber oder Gold erfolgt beim Messing genau auf dieselbe Weise wie beim Kupfer unter b, 3 und 4.

d) Eisen.

1. Um Eisen durch einen Kupferüberzug zu färben, tränkt man Weinstein (pulv.) mit einer etwas angesäuerten Kupfervitriollösung und bürstet diesen Brei mit einer scharfen Borstenbürste auf den Gegenstand auf.

Dies Verfahren eignet sich besonders für Gusseisen und giebt gute Resultate. Es wird ferner mit Vortheil da verwandt, wo die Grösse der Gegenstände ein Eintauchen umständlich machen würde.

2. Kleinere Gegenstände werden am besten in eine Kupfervitriollösung eingetaucht, welche stark mit Schwefelsäure angesäuert ist:

In 1 l Wasser löst man 50 g Kupfervitriol und 25 ccm konz. reine Schwefelsäure.

Das Eintauchen in die kalte Lösung darf nur kurze Zeit dauern, da das abgeschiedene Kupfer bei längerer Einwirkung pulverig und die Färbung somit unbrauchbar wird.

Sofort nach dem Herausnehmen der Waaren aus dem Bade müssen dieselben mit viel Wasser gespült und gut getrocknet werden.

3. Hat man ganz kleine Gegenstände, so können diese auch in der rotirenden Trommel gefärbt werden. Man giebt in das Rollfass Sägespähne, durchfeuchtet dieselben mit der unter 2 angegebenen Lösung, nachdem man dieselbe noch mit einem weiteren Liter Wasser verdünnt hat, bringt die Objekte hinein und lässt rollen, bis die Farbe die gewünschte Tiefe hat.

4. Weitere Färbungen auf Eisen durch dünne Metallhäutchen lassen sich mit Sicherheit und am besten erzielen, wenn man sie nicht unmittelbar auf Eisen erzeugt, sondern dieses erst verkupfert bezw. auf galvanischem Wege vermessingt und den Niederschlag auf eine der bei Kupfer oder Messing angegebenen Weisen färbt.

II. Sud- und Anreibeverfahren mit Kontakt.

Die Metalle, bei denen die Erzeugung dünner Metallhäutchen durch Ansieden mit Kontakt im Wesentlichen in Betracht kommen, sind Kupfer und Messing, welche beide in gleichen Bädern behandelt werden können.

Als Kontakte kommen zur Verwendung Zink, Eisen und Blei. Dieselben bilden mit dem eingehängten Kupfer- oder Messinggegenstand ein galvanisches Element, welches die Zersetzung der Lösung und Metallausscheidung bewirkt.

Zink, Eisen und Blei werden in den verschiedensten Formen zur Kontaktgebung verwendet:

1. als Draht, welchen man in wenigen Windungen um das Objekt herumlegt,
2. als Sieb, in welches man die Waaren hineingiebt,
3. als durchlöcherte Platten, mit Hülfe deren man die Gegenstände im Bade über einander schichtet,
4. als Granalien, welche in das Bad eingebracht werden und mit denen man die Gegenstände in Berührung bringt.
5. als Pulver, welches, mit der Badflüssigkeit getränkt, auf das Objekt aufgerieben oder aufgebürstet wird, oder

6. indem man das Gefäss, welches zur Aufnahme des Bades dienen soll, aus einem der drei genannten Metalle anfertigt und die Gegenstände auf den Boden desselben legt.

In der zuletzt gekennzeichneten Anwendung muss man sehr vorsichtig sein. Man darf z. B. Zinkgefässe nicht für säurehaltige, Eisengefässe nicht für kupferhaltige Bäder verwenden, da sie durch die Einwirkung der Flüssigkeit in kürzester Frist zerstört sein würden.

Bevor man jedoch ein solches Verfahren mit Kontakt einschlägt, möge man sich überlegen, ob es nicht zweckmässiger ist, die gewünschte Färbung auf galvanischem Wege mit getrennter Stromquelle zu erzeugen, indem man die Waaren ganz kurze Zeit in die zutreffenden Bäder einhängt. In vielen Fällen, vielleicht den meisten, wird man dabei gleich schnell zum Ziele gelangen, da Entfetten und Dekapiren in beiden Fällen gleich sorgfältig vorgenommen werden müssen.

1. Messing verkupfert man in einem Bade, welches in 1 l Wasser 30 bis 40 g Kupfervitriol gelöst enthält, mit Eisenkontakt. Die Kontaktgebung kann auf eine der angegebenen Weisen oder auch so erfolgen, dass man das Objekt in die kalte Lösung einlegt und an verschiedenen Stellen mit Eisen berührt. Nach dem Verkupfern wird tüchtig gespült und mit Hülfe von heissem Wasser getrocknet.

2. Messing und Kupfer können, wenn Sud nicht angezeigt erscheint, auch durch Anreiben auf folgende Weise verzinnt werden:

Man bereitet sich ein Gemenge aus Sand und Zinkstaub und rührt dies mit einer Lösung folgender Zusammensetzung zu einem dünnen Brei an:

1 l Wasser, 400 g Weinstein, 200 g Zinnchlorür.

Mit diesem Brei reibt oder bürstet man den betreffenden Gegenstand, bis er die gewünschte weisse Farbe angenommen hat.

3. Messing und Kupfer können unter Zuhülfenahme der Kontaktwirkung auch mit einem dünnen Kobalthäutchen versehen werden. Man benutzt dabei folgende, auf etwa 50° erwärmte Lösung:

1 l Wasser, 10 g schwefelsaures Kobaltoxydul, 20 g Salmiak.

An Stelle des Kobaltsalzes ein Nickelsalz zu verwenden, ist nicht statthaft. Der Niederschlag erfolgt schnell und dauerhaft — er verträgt stärkeres Putzen — bei hinreichendem Zinkkontakt.

4. Es erweist sich manchmal als zweckmässig, bei Benutzung der unter I, b und c angeführten Antimon-, Arsen- und Zinnbäder Blei- oder Zinkkontakt zu benutzen, da dann der Niederschlag besser haftet und widerstandsfähiger ist.

5. Den beim Ansieden von Antimon auftretenden bläulichen Schein kann man vermeiden, wenn man einen Theil des Antimonchlorürs durch Arsenchlorür ersetzt und das Bad folgendermassen bereitet: Man nimmt zwei Gefässe. In das erste giebt man 1 l konz. rohe Salzsäure und ½ l Wasser; dann trägt man in kleinen Portionen 200 g Eisenfeilspähne ein. Dieselben lösen sich unter Aufbrausen (Wasserstoffentwickelung). Zum Schluss kann man etwas erwärmen. Ein zurückbleibender Rest ist Kohlenstoff. Um diesen zu entfernen giesst man die Flüssigkeit durch ein Tuch und erhält eine klare hellgrüne Lösung von Eisenchlorür. In das zweite Gefäss giebt man 1 l konz. rohe Salzsäure und 50 g Arsenik. Derselbe muss sich beim Erwärmen lösen.

Ist die Lösung erfolgt, so giebt man in dieselbe hinein 250 g Antimonchlorür und mischt beide Lösungen.

Das Erwärmen des Bades geschieht in einem Bleigefäss, in welches man die Waaren, an Bleidraht oder Bleistreifen befestigt, hineinlegt. Die erzielte Farbe ist grauschwarz, der Niederschlag fest haftend und die Resultate sind sicher.

Es ist noch eine lange Reihe anderer Sud- und Kontaktverfahren empfohlen worden, doch konnte von deren Anführung abgesehen werden, da man mit dem Gebotenen wohl in den allermeisten vorkommenden Fällen ausreichen dürfte.

Das Färben von Metallgegenständen durch Veränderung ihrer Oberfläche auf chemischem Wege.

Für das Färben von Metallgegenständen durch Veränderung ihrer Oberfläche auf chemischem Wege kommt der Umstand in Betracht, ob ein Metall oder eine Legirung überhaupt gefärbte Verbindungen bildet und ob es eine ausgedehnte oder beschränkte Farbenskala besitzt. Ersteres ist z. B. der Fall bei Kupfer und Messing, letzteres bei Eisen und Silber, während Zink keine gefärbten Verbindungen aufzuweisen vermag, denn Zinkoxyd und Zinksulfid, auf welche in erster Linie Rücksicht zu nehmen sein würde, sind weiss und würde es somit von vornherein ein vergebliches Bemühen sein, nach einem Mittel zu suchen, welches ein direktes Färben von Zink gestattet. In diesem Falle hilft man sich so, dass man das Zink zunächst mit einem Metalle von reicherer Farbenskala überzieht und dieses dann oxydirt, oder indem man zum „Oxydiren" Lösungen benutzt, die Metalle enthalten, welche durch Zink ausgeschieden und zugleich durch die Badflüssigkeit gefärbt werden.

Das Färben des Kupfers.

Das Färben des Kupfers gelingt ohne Schwierigkeit, da das Kupfer grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und zum Schwefel besitzt und mit Kohlensäure und Essigsäure die unter dem Namen „Grünspan" bekannten Verbindungen eingeht. Mit dem Sauerstoff bildet das Kupfer Cu_2O (Kupferoxydul) und CuO (Kupferoxyd), von denen ersteres roth, lezteres schwarz ist; mit Schwefel entstehen Cu_2S (Kupfersulfür) und CuS (Kupfersulfid), welche beide schwarz sind. Das Kupferoxydul vermag als ungesättigte Verbindung noch Sauerstoff aufzunehmen. Durch diesen Umstand erklärt sich leicht das oft intensive Nachdunkeln gefärbter Gegenstände, die auf die eine oder andere Weise hellbraun gefärbt waren; der Ueberzug bestand eben aus Cu_2O und nicht aus CuO, welches keinen Sauerstoff mehr aufzunehmen vermag.

Wenn man nicht sicher ist, um welche Verbindung bei der Färbung es sich handelt oder wenn bei der angewendeten Methode noch keine längeren Erfahrungen vorliegen, lasse man die oxydirten Gegenstände etwa zwei Tage liegen, bis man sich überzeugt hat, dass die Farbe sich nicht mehr ändert; niemals aber schicke man die Objekte in solchem Falle unmittelbar nach dem Fertigstellen ab, da ein intensives Nach-

dunkeln und damit ein Unansehnlichwerden in der Hand des Händlers nicht gerade sehr angenehm sein dürfte.

Nach obigen Bemerkungen könnte man nun auf den Gedanken kommen, dass Kupfer neben grün nur schwarz zu färben sei. Dies trifft aber keineswegs zu, sondern es zeigt sich, dass die Farbe die ganze Skala vom hellsten bis dunkelsten Braun durchlaufen kann, trotzdem sie aus CuO oder CuS besteht. Dies beruht darauf, dass die letzteren Verbindungen in dünner Schicht mehr oder weniger transparent sind und dann braun erscheinen. Ist die Schicht äusserst dünn, so haben wir ein helles Braun, ist sie dichter, ein tieferes Braun, ist sie noch stärker, ein Schwarzbraun oder Schwarz. Diese selbst hellen Färbungen dunkeln natürlich nicht mehr nach, da sie ja aus gesättigtem CuO bestehen.

Hienach könnte es scheinen, als ob man immer nur dieselbe Farbenskala in Braun auf Kupfer erzeugen könnte. Dem ist aber nicht so. Man erhält durch Behandlung mit den verschiedensten Chemikalien die verschiedenartigsten Töne, welche wohl dadurch bedingt werden, dass die färbende Schicht nicht aus reinem CuO oder CuS besteht, sondern dass diese Stoffe aus dem Bade irgend welche Theile einschliessen oder mit ihnen Verbindungen eingehen, welche oft äusserst vortheilhafte Modifikationen bedingen.

Hat man auf einem Gegenstand ein zu dunkles Braun erhalten, so braucht man denselben nur zu kratzen, bürsten oder mit Wachs, Oel, Schmirgel- oder Bimsteinpulver abzureiben, so lange, bis die Oxyd- oder Sulfidschicht so dünn geworden ist, dass der gewünschte Ton zu Tage tritt. Ist der Ton zu hell geworden, so oxydirt man aufs neue; oft genügt aber auch ein stärkeres oder schwächeres Erwärmen, um die Schicht zu verdichten und damit einen dunkleren Ton zu erzielen.

Unter der grossen Anzahl bekannt gegebener Methoden zum Färben des Kupfers sind viele wenig brauchbare vorhanden. In Folgendem sollen nur einige wenige Vorschriften angegeben werden, die aber den Vorzug besitzen, dass sie sämmtlich in der Hand eines geschickten Mannes gute und sichere Resultate liefern.

Hat man des öfteren mit dem Brüniren von Kupfer zu thun, so empfiehlt es sich als durchaus zweckmässig, eine Reihe von Probegegenständen zu färben und mit der Zusammensetzung der verwendeten Bäder zu bezeichnen, so dass fernerhin mit Leichtigkeit das Richtige getroffen werden kann; denn die wörtliche Angabe des Farbentones ist überaus schwierig, wenn nicht gar unmöglich und kann nur ganz allgemein gemacht werden.

Von wesentlichem Einfluss auf die Brünirung ist es ferner, welche Kupfersorte man bearbeitet, ob Elektrolytkupfer oder eine sonstige Marke. Ersteres ist chemisch rein und giebt in der Regel in demselben Bade wesentlich hellere Farbentöne, wie das auf rein chemischem Wege gewonnene, welches stets verunreinigende Beimengungen enthält, auf deren Wirkung bereits in der Einleitung hingewiesen wurde. Man thut daher oft gut, wenn man Töne mittlerer Wirkung erhalten will, beide Sorten in gewissem auszuprobirenden Verhältniss zusammenzuschmelzen.

Das Brüniren des Kupfers.

Braun in den mannigfachsten Variationen lässt sich auf Kupfer hauptsächlich nach vier Verfahren erhalten:

1. durch Bürsten mit Sauerstoff abgebenden Körpern in Pulverform,
2. durch Auftragen eines Breies aus diesen Verbindungen und Bürsten nach dem Trocknen,
3. durch Anbürsten oder Aufreiben einer Lösung geeigneter Chemikalien,
4. durch Eintauchen in eine solche Lösung.

I. Braun durch Bürsten der Gegenstände mit Sauerstoff abgebenden Körpern.

Für diese Methode kommt das Eisenoxyd in Betracht, wie es unter verschiedenen Namen feinst gemahlen im Handel zu haben ist: Caput mortuum, Polirroth, gem. Blutstein. Dies Pulver bürstet man in trockenem Zustande auf den Gegenstand auf oder reibt dasselbe mit weichem Leder auf, wobei ein Erwärmen des Objektes von Vortheil ist. Der entstehende braune Ueberzug, dessen Tiefe von der Dauer des Bürstens abhängt, bildet einen dauerhaften Schutz gegen äussere Einflüsse. Auch für polirte Sachen ist die Methode mit grossem Vortheil verwendbar, da die Erfolge sicher sind, die Oxydirung eine gleichmässige wird und der Glanz erhalten bleibt. Des öfteren ist auch ein nachträgliches stärkeres Erwärmen, bei dem allerdings stets auf Gleichmässigkeit des Hitzegrades geachtet werden muss, sehr vortheilhaft.

Dunkle, fast schwarze Töne erhält man, wenn man an Stelle des Eisenoxyds Antimonsulfid oder ein Gemisch beider verwendet. Bei denselben kann ein Aufhellen durch eine der eingangs erwähnten Methoden erzielt werden.

II. Braun durch Auftragen eines Breies oxydirender Substanzen.

Man benutzt bei dieser Methode Gemische von Eisenoxyd und Graphit (oft auch Antimon- oder Arsensulfid) in den verschiedensten Verhältnissen, je nach der Tiefe des gewünschten Tones. Wenig, bezw. gar kein Graphit giebt einen helleren, mehr Graphit einen dunkleren Ton. Nach dem Mischen befeuchtet man mit Alkohol und rührt dann das Gemenge mit Wasser zu einem dünnen Brei an. Diesen trägt man in dünnster Schicht möglichst gleichmässig — denn davon hängt nicht unwesentlich der Erfolg ab — auf das Arbeitsstück auf und lässt bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Ist dies geschehen, so bringt man den Gegenstand an einen warmen Ort und lässt ihn hier oft bis zu 24 Stunden. Durch Verstärkung der Wärme hat man es in der Hand, den Ton dunkler zu machen. Bei Anwendung höherer Wärmegrade ist es aber durchaus nothwendig, dass der Anstrich vollständig trocken ist, da er sich sonst stellenweise abhebt und die Oxydationsschicht fleckig wird. Glaubt man, dass die gewünschte Tiefe erzielt ist, so bürstet man mit einer weichen Bürste das Pulver ab. Dasselbe kann dann von neuem verwendet werden. Da aber der feine Staub die Schleimhäute der Nase etc.

stark reizt, so nimmt man das Bürsten am besten in einem Glaskasten mit hölzerner Rückwand vor. In diesen sind zwei Löcher eingeschnitten, die von einer Tuchmanchette mit Gummizug umschlossen sind. Durch die Löcher streckt man die Hände und zieht die Manchette über den Arm. Dieselbe schliesst in Folge des Gummizuges ganz dicht. Im Kasten ergreift man den Gegenstand und bürstet das Pulver ab. Wenn sich auch der Staub sehr bald auf den Glaswänden absetzt, so bleiben dieselben doch durchsichtig genug, um sehen zu können, ob alles Eisenoxyd entfernt ist. Ist dies der Fall, so nimmt man den Gegenstand heraus und wiederholt die ganze Operation, wenn der Ton noch nicht dunkel genug sein sollte. Ist die Farbe brauchbar, so kann man sofort zum Wachsbürsten schreiten oder auf irgend eine früher angegebene Art und Weise denselben nuanciren. Oft ist es vortheilhaft, wenn man den Gegenstand vor dem Wachsen mit einem alkoholfeuchten Leinwandlappen oder einer mit Alkohol befeuchteten Bürste trocken reibt.

Das Erwärmen des mit dem Gemenge bestrichenen Arbeitsstückes kann auch über Holzkohlenfeuer geschehen. Dabei ist darauf zu achten, dass alle Theile gleichmässig stark erwärmt werden. Auch auf den Wärmegrad kommt es sehr wesentlich an; ein zu Viel oder zu Wenig stellt das Resultat der Arbeit in Frage. Man kann vielleicht im Allgemeinen sagen, dass derjenige Hitzegrad der richtige ist, bei dem das Leidenfrost'sche Phänomen sich zeigt.

Obige Mischung kann man bei Behandlung über Kohlenfeuer auch ersetzen durch eine solche aus 1 Gewichtstheil weinsaurem Kupfer, 2 Gewichtstheilen Eisenoxyd, 2 Gewichtstheilen Knochenkohle.

An Stelle des weinsauren Kupfers kann auch frisch gefälltes Kupferoxydhydrat treten, die Knochenkohle weggelassen werden, so dass hier dem freien Ermessen des Ausführenden ein weiter Spielraum gelassen ist.

III. Braun durch Aufbürsten von Lösungen.

Das Aufbürsten oder Aufreiben von Lösungen mit Hülfe eines Leinwand- oder Wattebäuschchens oder eines Schwammes führt oftmals ausserordentlich rasch mit gutem Erfolg zum Ziele und sollte nach Möglichkeit oft Verwendung finden. Brauchbare Lösungen für diesen Zweck sind folgende:

1. In 1 l Wasser löst man 10 g salpetersaures Kalium, 10 g Kochsalz, 20 g Salmiak, 20 g essigsaures Ammonium, 60 ccm Eisessig (96 %).

Der Gegenstand wird so stark erwärmt, dass er eben noch angefasst werden kann und dann mit einer Bürste bearbeitet, die mit obiger Lösung angefeuchtet ist. Das Bürsten muss so lange fortgesetzt werden, bis die betreffende Stelle trocken ist. Den Schluss bildet die Behandlung mit der Wachsbürste. Indem man das Kochsalz obiger Lösung durch chlorsaures Kalium ersetzt, erhält man oft sehr brauchbare Resultate, ebenso durch Zusatz der zwei- bis dreifachen Menge Eisessig.

2. Man löst in 1 l Wasser 5 g essigsaures Kupfer, 5 g Salmiak, 10 ccm Eisessig (96 %).

Auch hier ist ein mehrfaches Bestreichen oder Anreiben mit einem

weichen Lappen erforderlich. Der Farbenton kann durch nachfolgendes Erwärmen noch wesentlich gehoben werden.

3. Man löst in 1 l Wasser 120 g Chlorammonium, 40 g saures oxalsaures Kalium, 85 ccm Eisessig.

Bei gleicher Behandlung empfiehlt sich für dieses Bad eine stärkere Verdünnung — oft bis zu 2 l. Ab und zu lohnt sich noch eine Nachbehandlung des gefärbten Gegenstandes mit dünnem Schwefelammonium in der Wärme.

4. Man verwandelt die Oberfläche des Arbeitsstückes in Schwefelkupfer und macht die schwarze Schicht durch Bürsten dünn und transparent, wodurch sie braun erscheint. Zu diesem Zwecke bedient man sich am besten des Schwefelammoniums, in welchem man etwas Schwefel gelöst hat. Dies trägt man mit einer Bürste, Schwamm, Pinsel oder Lappen auf den ziemlich stark erwärmten Gegenstand auf und wiederholt erforderlichenfalls den Anstrich, wenn sich Flecken zeigen und die Schwefelung noch nicht gleichmässig ist. Nächstdem spült man tüchtig ab und trocknet mit kochendem Wasser oder im Trockenofen. Zur Aufhellung des Tones bürstet man entweder mit einer Messing- oder Eisenkratzbürste, oder, wenn diese zu heftig angreifen, mit der Oelbürste oder, wenn dies nicht dem gewünschten Resultat zuführt, mit Wiener-Kalk, Kreide, pulv. Bimstein oder gem. Blutstein. Den Schluss bildet die Behandlung mit der Wachsbürste.

5. Ein sehr intensives Braun wird erhalten durch nur zwei- bis dreimaliges Ueberbürsten des gut handwarmen Gegenstandes mit folgender Lösung: 1 l Wasser, 12 g Salmiak, 12 g schwefelsaures Natrium, 8 g chlorsaures Kalium, 4 g salpetersaures Kalium, 20 ccm Eisessig.

Nach Vollendung des Bürstens erwärmt man das Objekt, ohne es abgespült zu haben, und holt dann durch eins der erwähnten Mittel (Wachsbürste etc.) den Ton heraus. Derselbe ist warm braunroth.

Wie bei den meisten Bädern ist auch hier die Wirkung verschieden, je nach der bearbeiteten Kupfersorte.

6. Ein lebhaftes Braun erscheint auf einem ziemlich stark erwärmten Arbeitsstück durch Aufbürsten folgender Lösung: 1 l Wasser, 100 g Kupfervitriol, 80 g Eisenvitriol, 5 ccm Eisessig.

7. Vornehm wirkende Modifikationen mit grünlichem Schimmer erhält man auf folgende Weise: Nachdem die mit einem der angegebenen Bäder gebürsteten Gegenstände vollständig erkaltet sind, versieht man sie durch Anhauchen mit einem kaum sichtbaren Flüssigkeitshäutchen und stellt sie dann sofort in einen Kasten, in welchem sich ein Gefäss (Schale) mit verdünnter Essigsäure (1 : 10) befindet. Der Kasten muss verschliessbar sein und eine Glasscheibe besitzen, durch welche man die Objekte beobachten kann. In diesem Kasten bleiben sie so lange, bis sich eben ein schwacher, grüner Hauch zeigt. Dann werden sie herausgenommen und mit der Wachsbürste behandelt.

Manchmal ist es vortheilhaft, die Gegenstände nach dem Anbürsten in heisses Wasser zu tauchen, wodurch sie ein eigenartiges „Gelbbraun" bekommen. Man bürstet den hiebei sich abscheidenden gelblichen Staub nach Möglichkeit ab und setzt die Behandlung in der angegebenen Weise im Kasten fort. In diesem letzteren Falle lässt in der Regel die Gleichmässigkeit der Farbe zu wünschen übrig, doch ist dies meistens ohne

Belang, da die Farbentöne verwandt sind und durch die Abwechselung hübsche Effekte ergeben (z. B. auf kleinen Büsten).

IV. Braun durch Eintauchen in Lösungen.

Bäder, in welchen man durch Eintauchen des Arbeitsstücks braune Farbentöne erzielen soll, sind in so grosser Zahl angegeben worden, dass von einer Aufzählung derselben an dieser Stelle nicht die Rede sein kann, und dürfte dieselbe auch zwecklos sein, da sich viele unbrauchbare Angaben darunter befinden. Es soll daher nur die Zusammenstellung einiger weniger, aber erprobter Lösungen hier Aufnahme finden. Manche derselben liefern schon in der Kälte gute Resultate, was von Wichtigkeit ist, da es Fälle giebt, bei denen die Erwärmung des Gegenstandes umständlich oder nicht angängig ist.

a) In der Kälte wirkende Lösungen.

Um die Zusammenstellung derartiger Lösungen hat sich Buchner verdient gemacht. Er stellt sich folgende Vorrathslösungen her:

1. Salpetersaures Kupfer 10%ig und 20%ig,
2. Chlorcalcium desgl.,
3. Zinkchlorid desgl.,
4. Kupfervitriol desgl.,
5. essigsaures Kupfer desgl.

Mischt man zwei dieser Lösungen, z. B. 1 und 3, oder 2 und 5, so erhält man bereits in der Kälte dunkle Töne, die um so tiefer ausfallen, wenn man die stärkeren, heller, wenn man die schwächeren Lösungen verwendet. Ein Gemengtheil der Lösung soll Chlorcalcium oder Chlorzink sein. Die erhaltenen Oxydationen dunkeln aber oft am Lichte sehr stark nach. Es ist deshalb nöthig, bevor man an die Durcharbeitung geht, den Gegenstand, dem Lichte allseitig zugänglich, ein bis zwei Tage stehen zu lassen.

Zusätze einer Lösung von Platinchlorid modifiziren die Farbe, dürften sich aber in den meisten Fällen als zu kostspielig erweisen.

b) In der Wärme wirkende Lösungen.

1. Ein sehr brauchbares, in der Siedehitze wirkendes Bad ist folgendes: In 1 l Wasser löst man 10 g Kupfervitriol, 10 g essigsaures Kupfer, 10 g Kalium-Ammoniumalaun.

Bevor man die gut gereinigten Gegenstände in dieses einbringt, wärmt man sie durch Eintauchen in kochendes Wasser vor. Unterbleibt dies, so lässt das Resultat zu wünschen übrig.

Die Farbe ist zunächst ein abgetöntes Messinggelb und geht alsbald an den tieferen Stellen in ein Lederbraun über, während auf den Höhen ersteres vorherrschend bleibt. Einfaches Wachsbürsten mit nachfolgendem Abreiben genügt, um einen sehr haltbaren Ton zu erzielen.

2. Ein Bad, welches einen kastanienbraunen Ton liefert, ist folgendes: In 1 l Wasser löst man 20 g Salmiak, 20 g schwefelsaures Natrium, 15 g chlorsaures Kalium, 7 g salpetersaures Kalium, 400 ccm Essigsäure.

Auch hier ist Vorwärmen durch kochendes Wasser am Platze. Die Resultate sind sicher und lässt sich durch Bürsten mit Wachs und Abreiben der hohen Stellen ein sehr hübsches Braun erzielen.

3. Vorstehendes Bad kann mannigfach modifizirt werden, indem man z. B. das eine Mal den Salmiak, das andere Mal das schwefelsaure Natrium durch essigsaures Kupfer ersetzt, oder indem man obigen Chemikalien Chlorkupfer oder ein anderes Kupfersalz in geringer Menge zufügt. Stets wird man andere Nuancen erhalten. Man sieht, es könnte hier eine lange Reihe brauchbarer Bäder angeführt werden, doch kann davon abgesehen werden, weil nach diesen Angaben Jeder wohl selbst in der Lage sein dürfte, das für ihn Passende auszuwählen.

4. In den Münzwerkstätten ist zum Färben kupferner Medaillen folgendes Verfahren gebräuchlich, welches allgemeiner Anwendung fähig ist und sehr gute Resultate liefert.

In 1 l Wasser löst man gleichzeitig 5 g neutr. essigsaures Kupfer und 2,5 g Salmiak; diese Lösung dunstet man bis auf $^1/_4$ l ein; alsdann setzt man 30 ccm Eisessig zu, kocht wiederum 5 Minuten, filtrirt den geringen entstandenen Niederschlag ab und verdünnt das Filtrat auf 4 l.

Man hat alsdann eine bläulich-grüne, klare Lösung, die in kupferner Pfanne kochend zur Verwendung gelangt. Kleinere Gegenstände legt man auf ein Kupfersieb und bringt sie mit diesem ein. Vorwärmen in kochendem Wasser ist auch hier von grossem Vortheil. Nach Beendigung der Oxydirung werden die Objekte mit kaltem und dann mit heissem Wasser gespült, worauf sie schnell trocken sind. Dieser Behandlung kann man ein Putzen mit ganz weichem Leder folgen lassen. Durch Erwärmen auf mässig erhitzter Eisenplatte wird der Ton noch etwas dunkler.

Wachsbürsten etc. ist bei geprägten Medaillen nicht vortheilhaft, da die etwa vorhandenen glänzenden Flächen leicht verkratzt werden.

Die Dauer des Eintauchens muss durch Beobachtung festgestellt werden. Ein zu lang andauerndes Eintauchen macht die Gegenstände matt, indem sich ein dünner Niederschlag auf denselben bildet, der sich allerdings durch Abreiben (bei geprägten Medaillen zu vermeiden!) leicht entfernen lässt.

Wenn eine gewisse Anzahl Stücke in dieser Lösung gefärbt ist — die Zahl richtet sich nach der Grösse derselben und lässt sich nicht angeben, — so lässt die Wirkung des Bades nach und ersetzt man dann dasselbe am besten durch ein frisches.

Bei Verwendung dieser Lösung zeigt sich ganz besonders, welchen tiefgehenden Einfluss schon geringe Beimengungen des Kupfers auf den Prozess der Oxydirung ausüben. Dieser Einfluss kann so weit gehen, dass man auf gewöhnlichem Kupfer eine fast schwarze Farbe erhält, während bei Elektrolytkupfer ein hellbrauner Ton entsteht. Eine Mischung verschiedener Kupfersorten wird hier zum gewünschten Ziele führen.

5. Durch Eintauchen der vorgewärmten Gegenstände in die wässerige Lösung eines Alkalisulfides (Schwefelleber, Schwefelnatrium, Schwefelammonium) verwandelt sich das Kupfer in Kupfersulfid von schwarzer Farbe, dessen Behandlung genau dieselbe ist, wie unter Kupfer III, 4 angegeben wurde.

In der Regel benutzt man dazu die billige Schwefelleber, und zwar 30 bis 40 g gelöst in 1 l Wasser. Die Lösung ist wenig haltbar (1 Tag), scheidet Schwefel aus, wird farblos und ist dann nicht mehr wirksam.

6. Eine nicht so intensive Färbung erhält man, wenn man an Stelle des Schwefelkalium die Natriumverbindung wählt und das Bad folgendermassen zusammensetzt: 1 l Wasser, 6 g Schwefelnatrium, 20 g Salmiak. Die Farbe ist ein hübsches Braun, welches durch Wachsen noch an Wärme gewinnt.

Das Schwarzfärben des Kupfers.

1. Schwarzfärbung auf Kupfer erzielt man nach den bereits erwähnten Verfahren (Kupfer III, 4 und IV, 5). Man hat dabei nach dem Färben nur nöthig, die Gegenstände zu wachsen, oder, wenn dies nicht den gewünschten Erfolg hat, mit Hülfe eines weichen Lappens und einem Tropfen Oel — Olivenöl — abzureiben.

Nuancen im Schwarz, nach Blau hinziehend, kann man erhalten, wenn man der Schwefelleberlösung Kochsalz hinzusetzt, z. B. 1 l Wasser, 20 g Schwefelleber, 20 g Kochsalz.

2. Man bedient sich des sogen. Goldschwefels, d. i. Antimonsulfid. Dieses löst man in Ammoniak oder Schwefelammonium und streicht die Lösung auf den erwärmten Kupfergegenstand auf, wobei nach 2- bis 3maligem Auftragen eine gleichmässige Schicht von schwarzem Schwefelkupfer sich gebildet hat. An Stelle der Lösung kann man das Schwefelantimon auch mit Schwefelammonium zu einem dünnen Brei anrühren, diesen dünn aufstreichen und langsam trocknen lassen. Nach dem vollständigen Trocknen kann man schwach erwärmen und muss dann das Pulver durch Bürsten entfernen. Durch Abreiben mit Olivenöl oder Wachs erhält das Objekt einen schönen Halbglanz.

3. Die physikalisch-technische Reichsanstalt empfiehlt folgende „Schwarzbeize“: In 1 l Wasser löst man 3 kg salpetersaures Kupfer und 12 g Silbernitrat und hebt die Lösung in gut verschlossenen Gefässen auf. Sollte Kupfersalz auskrystallisirt sein, so muss noch etwas Wasser zugesetzt werden.

Die Gegenstände werden zunächst in einer schwachen Säure 5 bis 10 Minuten lang gebeizt: 1 l Wasser, 1 l Salzsäure, oder 1 l Wasser, 250 ccm Schwefelsäure, und dann in die auf 40 bis 45° erwärmte Kupferlösung eingetaucht. Ist dies Eintauchen wegen der Grösse der Stücke nicht angängig, so trägt man die Lösung mit einem Pinsel r e i c h l i c h auf. In jedem Falle lässt man abtropfen und trägt Sorge, dass in den tiefen Stellen keine Ansammlung von Flüssigkeit stattfindet. Nächstdem lässt man das Ganze l a n g s a m trocknen, um die Bildung von Flecken zu vermeiden. Der Gegenstand wird hiebei grün. Jetzt wird er über Kohlenfeuer bis etwa zum Schmelzpunkt des Zinns erwärmt, wobei sich durch Zersetzung des $Cu(NO_3)_2$ tiefschwarzes Kupferoxyd bildet. Nach dem Erkalten erfolgt die Behandlung in einer der angegebenen Weisen.

4. Weniger stark werden die Arbeitsstücke angegriffen, wenn man dieselben mit einer Lösung von 70 g kohlensaurem Kupfer in 250 ccm

Ammoniak (0,960), welche man auf 1 l mit Wasser verdünnt, bestreicht und über Kohlenfeuer stark erwärmt.

Nach dem Erkalten werden die Gegenstände mit Olivenöl behandelt.

Patina auf Kupfer.

Betrachtet man die von der Natur auf Kupfergegenständen gebildete Patina, so bemerkt man, dass der Grundton des Metalles dunkel ist — dunkelbraun oder grünlich-schwarz — und die Patina selbst blau-grün bis gelb-grün. Will man diese Töne künstlich erzeugen, so lasse man das Grün möglichst langsam entstehen. Je langsamer die Bildung desselben vor sich geht, um so schöner wird es. Zur Erzeugung der Patina kann man sich besonders vortheilhaft der beim Kupfer III, 7 angegebenen Methode bedienen, indem man in geschlossenem Kasten die oxydirten Gegenstände den Dämpfen von Essigsäure oder Kohlensäure oder beiden gleichzeitig aussetzt. Man kann aber auch so verfahren, dass man die patinirenden Lösungen in dünnster Schicht mit einem Pinsel auf das Arbeitsstück aufstreicht, dasselbe bei Zimmerwärme stehen lässt und nach Bedarf diesen Anstrich mehrmals wiederholt. Während bei der Kastenbehandlung auch reines Kupfer (galvanisch niedergeschlagenes) sichere und brauchbare Resultate liefert, eignet sich dasselbe für letzterwähntes Verfahren weniger gut; für dieses wähle man vielmehr Kupfer mit geringen Beimengungen von Zinn und Zink, vermeide aber solches mit Arsengehalt, weil dasselbe schwarz wird.

Regel ist, dass man erst die gelb-grüne Patina erzeugt, und diese dann durch Behandlung mit Ammoniumsalzen, besonders Ammoniumkarbonat, in die blau-grüne Modifikation überführt.

Um die gelb-grüne Patina zu erhalten, sind viele Vorschriften vorhanden. Alle zur Verwendung kommenden Lösungen enthalten in erster Linie Salmiak, Essigsäure und essigsaures Kupfer, ferner Kochsalz, saures oxalsaures Kalium, Alaun, salpetersaures Kupfer, essigsaures Ammonium, kohlensaures Ammonium u. a. m.

Um den dunkeln Grundton zu erhalten, thut man gut, diesen zuerst zu erzeugen, indem man den Gegenstand nach einer der erwähnten Methoden braun oxydirt oder ihn mit einer stark verdünnten Lösung von Schwefelleber oder Schwefelammonium behandelt, wobei ein helles Braun bis höchstens Grau entstehen darf. Schwarzes Schwefelkupfer in dichter Schicht darf sich unter keinen Umständen bilden, da sonst die Patinirung nicht vor sich geht.

1. Mit Hülfe der genannten Salze ist es nun leicht, sich ein brauchbares Bad herzustellen, nur muss man darauf achten, dass die Lösungen ziemlich stark verdünnt sind. Man kann daneben auch die bei Kupfer IV, a erwähnten Lösungen von $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$ verwenden, darf aber die eingetauchten Gegenstände in diesem Falle nicht abspülen, sondern lässt die Flüssigkeit auf den Gegenstand eintrocknen, wodurch die Patina entsteht. Auch hier ist eine Durcharbeitung mit der Wachsbürste, Oel, Abreiben etc. am Platze.

2. Brauchbare Lösungen sind z. B. folgende:

a) 1 l Wasser, 60 ccm Eisessig, 20 g Salmiak, 5 g essigsaures Kupfer, 5 g salpetersaures Kupfer.

b) 1 l Wasser, 8 g Chlorammonium, 8 g Kochsalz, 4 g saures oxalsaures Kalium, 50 ccm Eisessig.

c) 1 l Wasser, 10 g Salmiak, 10 g Weinstein, 45 g Kochsalz, 80 g Kupfernitrat, 60 ccm Eisessig.

Dieselben werden entweder auf das Arbeitsstück mit dem Pinsel in dünner Schicht aufgetragen oder je nach Erfolg aufgerieben oder aufgebürstet, oder, wie bei „Patina auf Messing“ angegeben, aufgebracht, und wird man mit diesen wenigen Vorschriften wohl in allen Fällen ausreichen.

Wird ein blaugrüner Ton gewünscht, so setzt man jeder der drei genannten Lösungen etwa 20 bis 30 g essigsaures Ammonium hinzu, oder bestreicht vor dem letzten Trocknen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium.

Die schliessende Behandlung der patinirten Gegenstände kann so vor sich gehen, dass man sie mit einer weichen reinen Bürste behandelt, wodurch der Ton zarter wird. Auch mit der Wachsbürste lassen sich schöne Resultate erzielen. Die Behandlung richtet sich ganz nach dem Einzelfalle und muss dem Wissen und Können des Ausführenden an der Hand der vorausgeschickten allgemeinen Bemerkungen überlassen bleiben.

Das Färben des Messings.

Eine Beschreibung der Verfahren zur Färbung des Messings ist eine sehr undankbare Aufgabe, weil von den Interessenten Mancherlei nicht beachtet wird. Vor allen Dingen gilt dies von der Zusammensetzung des Messings und von den geringen Beimengungen, welche die mechanische Bearbeitungsfähigkeit erhöhen sollen. Es giebt kaum ein Bad, welches für jede Messingsorte in gleicher Weise brauchbar wäre. Das eine Bad ist vortheilhaft bei Anwesenheit eines hohen Prozentsatzes Zink, ein anderes wirkt nur bei einem geringen Zusatz von Zink. Ein eklatantes Beispiel hiefür bildet das Schwarzfärben von Messing. Man bedient sich dazu einer Lösung von Kupferoxydammonium und erhält auf Grünguss (mit ca. 60 % Cu) ein schönes Schwarz, während man auf Tomback oder Rothguss (mit ca. 80 % Cu) einen missfarbigen, vollständig unbrauchbaren Ton erzielt.

Ein weiteres Beispiel bieten uns im Handel befindliche japanische Bronzen, welche durch ihre schöne mattschwarze Färbung auffallen. Professor Rein sagt darüber in seinem Werke über Japan: „Diese Färbung kommt dem Bleigehalt der Legirung zu, welcher in der Regel 10 % beträgt und in einzelnen Fällen auf 20 % steigt. Einen so hohen und noch höheren Bleigehalt weisen von älteren Bronzen nur noch kleine ägyptische Götzenbilder auf. Bei einer so bedeutenden Beimischung von Blei wird die Legirung jedoch leicht spröde, während die japanischen Bronzen mit 9 bis 14 % Blei, 2 bis 7 % Zinn und entsprechenden Mengen Zink allen Anforderungen genügen, indem sie sich leicht giessen, ein homogenes Gefüge annehmen und hierdurch, sowie ihre gleichmässige Härte, sich leicht bearbeiten lassen, was bei Weglassung des Zinks nicht möglich wäre. Durch blosses Erhitzen im Muffelofen wird bei solchen Bronzen die schöne matt schwarze Patina hervorgerufen, welche zum Theil auf der Bildung von Bleisuboxyd beruhen dürfte.“

Zum Braunfärben bedient man sich öfter einer kochenden Lösung von Kupferacetat, Chlorammonium, Essigsäure, und kann dabei bemerken, wie schon ein Unterschied von wenigen Prozenten im Kupfergehalt des Messings einen wesentlichen Einfluss auf die Farbe hat. Während auf der einen Sorte nach längerem Kochen ein grau-grüner Ton entsteht, erhält man bei der anderen bereits nach kurzer Einwirkungsdauer einen dunkeln, sehr brauchbaren Ton. Wollte man bei Angabe der Zusammensetzung eines Bades alle diese Verhältnisse eingehend berücksichtigen, so würde dies nicht nur den Rahmen dieses Werkes weit überschreiten, sondern man käme auch in die ärgste Verlegenheit, wenn man angeben sollte, welche Farbe bei Verwendung desselben erhalten wird. Am wenigsten lässt sich der Farbenton angeben, mit welchem der Gegenstand das Bad verlässt, und ausserdem lassen sich wieder durch die Nachbehandlung die verschiedensten Nuancen erzielen.

Aus obigen Andeutungen ergiebt sich, dass man nicht eher ein Urtheil über die Brauchbarkeit oder Untauglichkeit eines Bades oder über die Richtigkeit der dabei gemachten Angaben abgeben soll, als bis man seine Wirkung auf mechanisch gut bearbeitbare Legirungen von verschiedenstem bekanntem Metallgehalt geprüft und die erhaltenen Farbentöne gründlich und sachgemäss durchgearbeitet hat. Ist eine Reihe derartiger Probefärbungen gemacht, so wird man selten über Misserfolge zu klagen haben und wird gleichzeitig in der Lage sein, die zweckmässigste Zusammensetzung der Legirung anzugeben.

Es ist meistens sehr einfach, die Legirung einem Bade anzupassen, während man im umgekehrten Falle oft auf die grössten Schwierigkeiten stösst. Deshalb muss Jedem, der Messing färben will, zugerufen werden: „Richte deine Legirung nach dem zu verwendenden Bade, nicht das Bad nach der Legirung!“

Deshalb ist es aber auch für den Metallwaarenfabrikanten von grösster Wichtigkeit, die Metallfärbung kennen gelernt zu haben. Derselbe wird sich dann wegen der Zusammensetzung einer Legirung nicht allein mit dem Giesser in Verbindung setzen oder selbständig eine bezügliche Anordnung treffen, sondern er wird sich zweckmässig dieserhalb zuerst an den die Metallfärbung Ausführenden wenden. Man kann vielleicht sogar so weit gehen, dass man auch von dem Giessermeister einige Kenntnisse auf dem Gebiete der Metallfärbung verlangt, da seine Arbeit mit der des mit der Metallfärbung betrauten Meisters Hand in Hand zu gehen hat und bei vorhandenem Verständniss eine Anpassung des einen an den anderen viel leichter statthaben wird.

Oft kommt es beim Färben des Messings auf Kleinigkeiten an, die man kaum beachtet. Man will z. B. ein Relief färben. Alles ist gut gelungen. Die Färbung ist prächtig ausgefallen, aber am oberen Ende zeigt sich ein heller Fleck, welcher sich nicht fortbringen lassen will und die ganze Arbeit in Frage stellt. Woran liegt dies? Da, wo sich der Fleck befindet, ist auf der Rückseite ein eisernes Ringelchen zum Aufhängen angelöthet. Dies Ringelchen und die gleichzeitige Verwendung eines Bades, welches ein Kupfersalz enthält, ist die Ursache des Flecks. Das eiserne Ringelchen bildet mit dem Messing ein galvanisches Elementchen, dessen Stärke hinreicht, um an der genannten Stelle eine Kupferabscheidung hervorzurufen, auf welche das Bad gar nicht oder nur wenig einwirkt.

Oft ist die Ursache des Auftretens einer solchen Stelle schon der Umstand, dass man das Arbeitsstück mit einer eisernen Zange in das Bad eingetaucht hat.

Diese Beispiele liessen sich noch vermehren, doch möge es bei diesen sein Bewenden haben und hier der Hinweis genügen, dass es gerade bei der Metallfärbung oft auf Kleinigkeiten ankommt.

Beim Färben des Messings kommt hauptsächlich in Betracht:

1. Braun in den mannigfachsten Abtönungen,
2. Schwarz,
3. Grün in den verschiedensten Nuancen und in Verbindung mit braunen, braunschwarzen und anderen Tönen.

Von Angabe der Herstellung goldgelber, orange, karminrother, nankinggelber, weissgelber Färbungen glaubt Verfasser absehen zu dürfen, da man diese durch entsprechend gefärbte Firnisse und Lacke besser, billiger und schneller zu erzielen vermag, wie dies bei Massenartikeln, auf denen sie hauptsächlich Verwendung finden, nothwendig ist.

Das Braunfärben des Messings.

Braun kann auf Messing in den mannigfachsten Abstufungen erhalten werden, vom lichtesten bis zum dunkelsten. Zur Herstellung desselben können dieselben Methoden verwendet werden, welche beim Brüniren des Kupfers angegeben wurden, also

1. Braun durch Bürsten mit Sauerstoff oder Schwefel abgebenden Körpern in Pulverform,
2. Braun durch Auftragen eines Breies aus diesen Verbindungen,
3. Braun durch Anbürsten oder Anreiben einer Lösung geeigneter Chemikalien,
4. Braun durch Eintauchen in eine solche Lösung.

I. Braun durch Bürsten mit Sauerstoff oder Schwefel abgebenden Substanzen.

Dies Bürsten kann in der beim Kupfer angegebenen Weise mit Eisenoxyd vorgenommen werden. Oft thut man dabei gut, den Gegenstand erst leicht galvanisch oder durch Kontakt zu verkupfern, wodurch ein wesentlich dunklerer Ton erreicht wird. Die Verkupferung muss eine leichte sein, damit an den hohen Stellen zur Hebung der Wirkung mit Leichtigkeit das gelbe Grundmetall wieder blossgelegt werden kann.

Beim Messing kann man auch mit grossem Vortheil die Sulfide von Arsen und Antimon zum Anbürsten benutzen und dieselben, entweder für sich oder gemischt, mit oder ohne Zusatz von Eisenoxyd (gemahlener Blutstein) anwenden. Die Tiefe des Tones hängt von der Dauer des Bürstens ab.

Arsensulfid giebt bei längerem Bürsten einen dunklen Ton mit gelblicher, Antimonsulfid einen solchen mit röthlicher Nuance, so dass durch Mischung beider in verschiedenen Verhältnissen eine reichhaltige Farbenskala bis fast zum Schwarz erzielt werden kann.

Es empfiehlt sich aber nicht, die Gegenstände durch Weiterbehandlung sofort fertig zu stellen, da fast ausnahmslos ein mehr oder weniger

starkes Nachdunkeln eintritt. Man thut desshalb gut, die gebürsteten Objekte erst 1 bis 2 Tage lang stehen zu lassen und dann erst durch Kratzen, Bürsten etc. den gewünschten Ton herauszuarbeiten.

II. Braun durch Auftragen eines Breies verschiedener Chemikalien.

Die beim Kupfer angegebenen Methoden können mit gutem Erfolg auch beim Messing angewendet werden; ausserdem können aber bei letzterem mit grossem Vortheil die Sulfide des Arsens und Antimons Verwendung finden. Man verfährt mit diesen folgendermassen:

Man rührt Antimonpentasulfid (Goldschwefel) mit Ammoniak oder Schwefelammonium zu einem dünnen Brei an, trägt denselben möglichst dünn und gleichmässig auf das zu färbende Objekt auf und lässt ihn bei ganz mässiger Wärme völlig austrocknen. Ist dies erfolgt, so wird das Pulver im Kasten abgebürstet, erforderlichen Falls abgewaschen und der Anstrich, wenn nöthig, wiederholt. Die Färbung besitzt einen Stich ins Röthliche, der oft nicht erwünscht ist. Man modifizirt durch Zusatz von Fe_2O_3, geringen Mengen Graphit oder Arsensulfid. Letzteres für sich allein kann ebenfalls Verwendung finden. Man erhält dann einen braunen Ton mit einem Stich ins Gelbliche, der aber durch Fe_2O_3 und Sb_2S_5 zurückgedrängt werden kann. Auch hier thut man nach Vollendung der Färbung gut, den Gegenstand einige Zeit stehen zu lassen, damit er ausdunkeln kann und beginnt erst dann mit der Durcharbeitung.

III. Braun durch Aufbürsten von Lösungen.

Will man die erwähnten Methoden aus diesen oder jenen Gründen nicht zur Anwendung bringen, und ist ein Tauchverfahren nicht angängig, so kann man mit bestem Erfolg gewisse Lösungen auf das erwärmte Objekt aufbürsten oder aufreiben, eine Arbeitsmethode, die man nach Möglichkeit oft verwenden sollte. Bei derselben ist darauf zu achten, dass die Bürste nur wenig Flüssigkeit enthalte und der Gegenstand nur angefeuchtet werden darf. Niemals darf die Flüssigkeit an demselben in Tropfen herablaufen, da dies zur Bildung von Streifen Veranlassung giebt, die meist nur sehr schwer wieder zu entfernen sind. Es muss immer so lange gebürstet oder gerieben werden, bis die betreffende Stelle trocken ist und hat man darauf zu achten, dass der Gegenstand möglichst warm bleibt. Zweckmässig behandelt man stets abgegrenzte Flächen. Verwendet man Essigsäure enthaltende Lösungen, so ist das Trockenbürsten unter ständigem Warmhalten sehr wichtig, da sonst Patinabildung eintritt. Ist dies vorgekommen, so muss der Gegenstand abgewaschen und erwärmt werden, bevor man die Oxydirung fortsetzt.

Oft kommt es bei Verwendung derartiger Lösungen vor, dass eine Verschmierung unter Glanzbildung eintritt. Auch hier muss abgewaschen werden, wenn brauchbare Resultate erzielt werden sollen. Andererseits kann man mit Hülfe dieser Lösungen brillante Effekte erzielen, wenn man in den tiefsten Stellen sich ein zartes Grün bilden lässt, was ohne Schwierigkeit gelingt, wenn man dieselben nicht gründlich trocken bürstet. Tropfenbildung in den Tiefen muss aber unter allen Umständen vermieden werden, da man sonst einen dunkeln Kreis

mit grünem Ring erhält. Ist das Grün etwas zu lebhaft geworden, so egalisirt die Wachsbürste.

In der Verwendung von Chlorverbindungen (Salmiak, Kochsalz, Kupferchlorid) sei man vorsichtig, da durch dieselben zu leicht eine graugrüne Farbe in Erscheinung tritt, welche sich allerdings für manche Gegenstände (kleine Büsten und Figuren) sehr gut eignet.

1. Im Allgemeinen kann man die beim „Färben des Kupfers durch Anbürsten" angegebenen Lösungen benutzen und erzielt bei Verwendung verschiedener Messingsorten mannigfache Farbennuancen. Gleichzeitig wird man dabei die Erfahrung machen, dass ein Bad für eine Messingsorte durchaus unbrauchbar ist, während es auf einer anderen gute Resultate liefert. Ganz besonders empfehlenswerth sind die beiden folgenden Lösungen:

a) 1 l Wasser, 50 ccm Eisessig, 30 g Salmiak, 8 bis 10 g saures oxalsaures Kalium.

b) 1 l Wasser, 20 g Salmiak, 10 g Kochsalz, 10 g Kaliumnitrat, 250 ccm Eisessig.

2. Sichere und brauchbare Resultate liefert auch das gelbe (schwefelhaltige) Schwefelammonium. Man trägt dieses auf den handwarmen Gegenstand auf und verreibt oder bürstet bis zum Trocknen. Dann behandelt man denselben mit einer weichen Messingbürste und erhält, je nachdem man diese Operationen mehr oder weniger oft wiederholt, hell- oder dunkelbraune Töne, die man durch Wachsen hervorheben kann. Zeigen sich nach dem Bürsten oder Wachsen hellere Flecken, so kann man die betreffende Stelle mit Schwefelammonium mehrmals, nachdem man das Arbeitsstück erwärmt hat, betupfen, bürsten und wachsen, bis die Stelle mit dem Uebrigen im Einklang steht. Diese Methode bietet also die Annehmlichkeit, dass man bei einem Versehen den Gegenstand nicht von Grund aus zu reinigen braucht und die Operation von neuem beginnen muss, was bei grösseren Objekten ein sehr ins Gewicht fallender Vortheil ist.

IV. Braun durch Eintauchen in Lösungen.

Will man einen Gegenstand durch Eintauchen oxydiren, so thut man gut, ihn nach dem Reinigen in kochendem Wasser kurze Zeit vorzuwärmen und dann unverzüglich ins Bad zu bringen. In manchen Fällen ist es angezeigt, das Objekt mit einem dünnen Kupferhäutchen zu überziehen.

Von Chemikalien gelangen hauptsächlich zur Verwendung: Salmiak, Kochsalz, chlorsaures Kalium, Schwefelammonium, Ammoniak, Arsen- und Antimonsulfid, Kupferchlorid, -sulfat, -acetat und -nitrat, Nickel- und Kobaltsulfat in den mannigfachsten Zusammenstellungen und Verdünnungen.

Einige dieser Lösungen, die nach Bedarf modifizirt werden können, mögen hier Platz finden. Die Gewichtsverhältnisse dabei sind nicht bindend, sondern sollen nur die Grenze angeben, in deren Nähe man sich zweckmässig hält, wenn man Erfolg haben will.

Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass die Waaren durchweg mit unansehnlicher Farbe das Bad verlassen und ihren definitiven Ton erst durch nachträgliche Behandlung auf eine der angegebenen Weisen erhalten.

1. Die unter dem Namen Bronce barbédienne bekannte Braunfärbung kann auf folgende Weise erhalten werden:

Man löst bei gelinder Wärme Antimonsulfid in Ammoniak unter Zusatz von etwas Schwefelammonium auf und filtrirt etwaigen Rückstand ab. Die Lösung versetzt man alsdann noch mit so viel Schwefelammonium, bis eben eine geringe Trübung eintritt und hängt in die auf 30 bis 40° gebrachte Lösung die angewärmten Waaren ein. Der unansehnliche Ton, den die Gegenstände hierdurch erhalten, weicht beim Durchkratzen mit einer weichen Messingbürste. Man erhält so einen braunen Ton, dessen Tiefe durch öftere Wiederholung des Prozesses beliebig variirt werden kann.

An Stelle des Antimonsulfids kann in gleicher Weise Arsensulfid in Benutzung genommen werden, wodurch gelbbraune Töne erhalten werden.

Diese Lösungen zersetzen sich schnell; man thut desshalb gut, nicht mehr zu bereiten, als man nöthig hat. Eine Aufmunterung kann durch Schwefelammonium erfolgen.

2. Ein dunkles Gelbbraun wird erhalten durch Eintauchen der Messinggegenstände in folgende Lösung: 1 l Wasser, 20 g chlorsaures Kalium, 40 g Kobaltsulfat, 2 g Kupferchlorid.

Man achte darauf, dass die Lösung kocht und bringe die Waaren erwärmt in das Bad.

3. Einen etwas helleren Ton erzielt man bei Lösung von 20 g chlorsaurem Kalium, 20 g Kupfervitriol, 20 g Nickelsulfat in 1 l Wasser.

4. Die Bäder 2 und 3 lassen sich mannigfach modifiziren. So z. B. kann man an Stelle des Kupfervitriols essigsaures Kupfer verwenden; man kann die Hälfte des chlorsauren Kaliums durch salpetersaures Kalium ersetzen. Nur vermeide man in grösserer Menge Chlorverbindungen, da diese die Farbe ins Graugrüne ziehen. Der Kupfergehalt giebt in allen Fällen den Ausschlag für den Ausfall der Brünirung und man verwerfe ein Bad nicht sofort, wenn das Resultat ein negatives ist, sondern versuche das Bad für Messingproben verschiedener Zusammensetzung.

5. Man löst in 1 l Wasser 100 g Kupfervitriol, 80 g Eisenvitriol, 5 ccm Eisessig.

Dies Bad erwies sich für verschiedene Legirungen recht brauchbar und muss kochend verwendet werden. Der Ton ist ein warmes Braun; er ist um so dunkler und erscheint um so schneller, je höher der Kupfergehalt ist. Die Tiefen nehmen in diesem Bade eine röthlichbraune bis blaurothe Farbe an, welche aber sofort in ein reines Braun übergeht, wenn man nach dem Trocknen die mit minimalen Spuren Oel versehene Oelbürste anwendet. Ein matter Halbglanz wird dann durch nachfolgende Behandlung mit der Wachsbürste erzielt.

6. Ein sehr brauchbares Bad für Messing bezw. Bronze ist das bereits unter Kupfer IV, 4 erwähnte, welches in den Münzwerkstätten gebraucht wird. Die Herstellung und Anwendung ist genau dieselbe, wie daselbst angegeben wurde. Die Resultate sind sicher und gut.

7. Man bereitet sich eine hellgelbe Lösung von Schwefelleber in Wasser (5 bis 10 g auf 1 l) und legt die erwärmten Gegenstände hinein. Nach dem Trocknen erscheint durch Bürsten mit der Messingbürste ein haltbares Braun, welches man durch Wiederholung des Prozesses vertiefen kann.

Das Schwarzfärben des Messings.

Auch beim Schwarzfärben von Messing spielt die Zusammensetzung der Legirung eine grosse Rolle, wie bereits a. a. O. erwähnt wurde.

1. Schwarz werden Messinggegenstände oxydirt durch eine Lösung von Kupferoxydammonium, und zwar wirkt dieselbe am besten auf die Legirungen mit höherem Zinkgehalt (30 bis 40 %). Vortreffliche Resultate erhält man bereits in der Kälte, wenn man die Lösung auf folgende Weise bereitet:

Man giebt in eine Flasche 1 l Ammoniak (0,960) und 125 g Kupferkarbonat (im Handel unter dem Namen Bergblau), schüttelt, bis fast alles Kupferkarbonat gelöst ist und verdünnt dann mit 1/4 l Wasser. Die Lösung ist tiefdunkelblau.

In diese Lösung bringt man die Messingwaaren. Die Schwarzfärbung erfolgt dann darin nach einiger Zeit. Schneller erfolgt sie, wenn die Lösung erwärmt wird. Letzteres umgeht man aber sehr gern wegen der grossen Mengen entweichenden Ammoniaks und andererseits, weil durch diese Verflüchtigung eines wesentlichen Bestandtheils die Lösung durch reichliche Abscheidung von Kupferoxyd sehr bald unbrauchbar wird, während sie sich in der Kälte längere Zeit hält und nur ab und zu der Auffrischung durch etwas Ammoniak bedarf. Die Aufbewahrung muss in geschlossenen Gefässen geschehen. Sind die Artikel beim Herausnehmen noch nicht tiefschwarz, so taucht man sie nochmals ein. Man hüte sich, die gut gereinigten Gegenstände anzufassen, da sonst Flecken entstehen, und lege Gewicht auf gutes Abspülen nach dem Oxydiren. Polirte Stellen bleiben in der Lösung hochglänzend.

Oft beobachtet man, dass durch die Einwirkung des Lichtes das Schwarz an Tiefe verliert und einem unerwünschten dunklen Braun Platz macht. Um dies zu vermeiden, thut man gut die fertigen Produkte mit einem schwarzen Firniss (nicht Lack) zu überziehen.

Buchner äussert sich über die Wirkung dieser „Schwarzbeize" auf Gegenstände, die aus gewalztem Messing hergestellt wurden, wie folgt. „Gewalztes Blech und Draht, sowie gezogene Röhren, kurze Flächen, denen durch mechanischen Druck Oxydschichten imprägnirt sind, erhalten in der Regel kein gleichmässiges Aussehen, und es genügt auch meist nicht, die blosse Entfernung der äussersten Oberfläche durch Abschleifen mit Schmirgelleinen, da die mit Oxydtheilchen imprägnirte Schicht eine Dicke bis zu mehreren Zehntelmillimetern zu haben scheint. Bei polirten Blechen, die vor dem Durchgange durch die Feinwalzen gebeizt werden, dürfte der Grund für die veränderte Beschaffenheit der Oberfläche auch in der Zinkarmuth derselben, bezw. der Verschiedenheit des Zinkgehalts an verschiedenen Punkten der Oberfläche zu suchen sein; denn der Zinkgehalt der Legirung ist die Bedingung für Bildung des dunklen Ueberzuges, wesshalb z. B. Kupfer oder Rothguss (Cu-Sn), sowie Stellen, an welchen sich Zinnloth befindet, keinen Ueberzug erhalten."

2. Ein brauchbares Schwarz auf Messing wird ferner erhalten, wenn man auf gleiche Weise verfährt, wie beim Kupfer (Schwarz, 3) angegeben worden ist.

3. Auf manchen Messingsorten mit höherem Kupfergehalt erhält

man ein sattes Blauschwarz durch Eintauchen der vorgewärmten Gegenstände in eine kochende Lösung von Schwefelleber und Nachbehandlung mit der Wachsbürste.

Graugrün und Schwarzgrün auf Messing.

Graugrüne Töne werden in einer Reihe der unter „Braun auf Messing" genannten Bäder erhalten, wenn man denselben einen höheren Gehalt an Chlorverbindungen, insbesondere an Chlorammonium oder Kupferchlorid giebt.

1. Zur Erzielung der genannten Farbe genügt bereits eine Lösung von 75 g Kupferchlorid in 1 l Wasser. Man nehme lediglich bestes $CuCl_2$, nicht technisches, da dann die Farbe eine reinere wird. Die Gegenstände werden eine Zeit lang in die kalte Lösung hineingelegt oder hineingehangen, nach dem Herausnehmen nur mit kaltem Wasser gespült und dann bei gelinder Wärme im Ofen getrocknet. Das Wachsbürsten erzeugt alsdann einen hübschen Halbglanz. Die Färbung tritt besonders schön in Erscheinung, wenn der Gegenstand Flächen besitzt, die, von der Farbe befreit, in ihrer ursprünglichen Metallfarbe matt gehalten werden können.

Spült man das aus der Lösung kommende Arbeitsstück mit heissem Wasser, so erhält man eine ebenfalls brauchbare terrakottaähnliche Farbe, welche auch erscheint, wenn man den Gegenstand auf 150 bis 200° erwärmt und nach dem Abkühlen mit Wachs behandelt. Erhitzt man dagegen auf mehrere hundert Grad, so wird der Gegenstand kupferroth.

2. Auf vermessingten Gegenständen entsteht eine ähnliche Farbe, wenn man in der Kälte folgende Lösung zur Anwendung bringt: 1 l Wasser, 35 g Kupferchlorid, 120 g Kupfernitrat.

Auch hier darf nur mit kaltem Wasser gespült und dann mit Sägespähnen oder im Ofen getrocknet werden.

3. Dunklere, schwarzgrüne Töne erhält man durch Einlegen der Waaren in eine siedende Lösung aus 10 g Salmiak, 100 g Kupfervitriol, 80 g Eisenvitriol, 5 ccm Eisessig in 1 l Wasser.

Die Oxydirung haftet sehr gut und ist nach sachgemässer Behandlung mit Oel und Wachsbürste recht ansprechend. Je höher der Kupfergehalt des Messings ist, um so besser ist die Wirkung des Bades.

Patina auf Messing und Bronze.

Ueber natürliche Patinabildung ist a. a. O. bereits Ausführliches mitgetheilt worden. Künstliche Patina soll derselben möglichst nahe kommen. Eine Hauptbedingung für ihre Herstellung ist die, dass man ihr Zeit zur Bildung lässt. Je langsamer sie entsteht, um so schöner wird sie. Eine schnell gebildete Patina ist in der Regel stumpf und unschön. Dieselbe kann in den verschiedensten Tönen erhalten werden (blaugrün, grasgrün, gelbgrün, braungrün etc.), sie kann den ganzen Gegenstand bedecken oder nur in den Tiefen vorhanden sein, während die Höhen eine passende dunkle Oxydation besitzen. Bereits bei „Braunfärbung des Messings durch Anbürsten" ist eine Methode angegeben

worden, um letzteres zu erzielen. Eine Patinirung in den Tiefen kann aber auch auf die Weise angebracht werden, dass man nach der Oxydirung (braun, schwarzgrün) einen kleinen weichen Pinsel mit einer der unten angegebenen Patinirungsflüssigkeiten leicht anfeuchtet und die Flüssigkeit in die Tiefen einpinselt (jedoch so, dass keine Tropfenbildung entsteht) und die Feuchtigkeit nach den Höhen zu allmählig verlaufen lässt. Soll die ganze Oberfläche eines Gegenstandes patinirt werden, so kann dies geschehen, indem man den Gegenstand zunächst braun oxydirt. Benutzt man dazu Schwefelverbindungen, so darf die gebildete Schicht nur eine sehr helle sein. Ist dies geschehen, so kann man verschiedene Wege einschlagen:

a) Man überstreicht den mässig warmen Gegenstand hauchdünn mit einer der unten angegebenen Flüssigkeiten.

b) Man bedient sich eines feinen weichen Schwammes oder Pinsels und betupft mit der Lösung den betreffenden Gegenstand ganz leicht und gleichmässig, so dass keine Streifenbildung durch Herunterfliessen der Flüssigkeit eintritt.

c) Man taucht den Gegenstand in die Lösung ein, lässt gut abtropfen und stellt ihn an mässig warmem Orte auf.

d) Man bedient sich eines Zerstäubers und bläst die Lösung aus einiger Entfernung an den Gegenstand, so dass derselbe mit einem sehr feinen Thau bedeckt ist.

e) Man behandelt den Gegenstand im Kasten wie beim Kupfer unter Brüniren III, 7 angegeben wurde, längere Zeit. Ausser Essigsäure kann man in dem Kasten auch noch eine Schale mit Kalkspath, Kreide oder Soda aufstellen, auf welche man aus einer Flasche mit Hahn langsam Salzsäure oder Essigsäure tröpfeln lässt, so dass ohne Unterbrechung eine geringe Menge Kohlensäure entweicht. Ist der Gegenstand trocken, so wird er von neuem befeuchtet und so lange wieder eingestellt, bis die Patina die nöthige Tiefe hat.

Auch hier ist das Resultat wiederum wesentlich von der Zusammensetzung der Legirung abhängig: kupferreichere bildet einen wärmeren und dunkleren Ton.

Oft kommt es vor, dass der Ton anfangs ein grasgrüner, unschöner wird. Mit leichter Mühe ist derselbe jedoch fortgebracht, wenn man den Gegenstand mit einer rauhen, reinen Bürste behandelt, wodurch das Grün modifizirt und ansprechender wird.

Die Weiterbehandlung und Durcharbeitung muss dem Geschmack und Können des Ausführenden überlassen bleiben und kann hier nur angedeutet werden.

a) Man begnügt sich mit dem Bürsten mit einer rauhen und darauf mit einer weichen Bürste, so dass der Gegenstand einen matten grünen Hauch erhält, an dem die Höhen nur wenig hervortreten.

b) Man bürstet ausserdem die Höhen mit der Wachsbürste; dabei behalten die Tiefen ihr zartes Grün, Blaugrün oder Gelbgrün, während die Höhen einen matten Glanz mit brauner bis braungrüner Oxydirung erhalten.

c) Man bürstet die ganze Oberfläche gleichmässig mit der Wachsbürste, wodurch die Höhen ohnehin etwas hervortreten und den Ton lebendig machen.

d) In allen Fällen kann man die schmaleren Kanten in ihrer ur-

sprünglichen metallischen Grundfarbe massvoll hervortreten lassen; dabei ist es vortheilhaft, wenn man nach dem Wachsbürsten die hohen Stellen noch leicht mit einem gewachsten Tuch behandelt.

Das beim Patiniren des Kupfers Gesagte gilt auch für Messing und Bronze und soll weiteres Beachtenswerthes bei den betreffenden Bädern angeführt werden.

1. Die bei „Patina auf Kupfer" angeführten Bäder können mit Vortheil auch hier Verwendung finden. Man beachte, dass man durch nachträgliches Behandeln mit kohlensaurem Ammonium den Ton in Blaugrün variiren kann, während Kochsalz denselben ins Gelbliche zieht und Salmiak die Wirkung beschleunigt.

Es dürfte kaum nöthig sein, diesen Vorschriften noch weitere hinzuzufügen. Die grosse Zahl der von den verschiedensten Seiten empfohlenen „Rezepte" ist in denselben enthalten und stellen sich letztere bei näherer Betrachtung als geringe Variirungen im Mischungsverhältniss der betreffenden Chemikalien dar.

2. Ein Betupfen mit stark verdünnter Essigsäure (2 %), welches nach dem Trocknen wiederholt wird, und Aufstellen des Gegenstandes an Orten, an welchen sich Kohlensäure befindet, liefert nach 8 bis 14tägiger Behandlung eine gute Patina.

Von einer Beleuchtung der Regenerirung antiker Bronzen muss, als nicht hieher gehörend, abgesehen werden. Genaueres darüber findet man in Dingler's Polytechnischem Journal, im bayrischen Industrie- und Gewerbeblatt, im Lexikon der gesammten Technik und a. a. O.

Das Färben des Silbers.

Da der Sauerstoff der Luft auf ein Edelmetall wie Silber nicht einwirkt, so scheint es widersinnig, wenn man von einem Färben des Silbers spricht. Aber Jeder hat schon beobachtet, dass Silberwaaren an der Luft nicht lange ihre ursprüngliche, weisse Farbe bewahren, sondern ein gelbliches bis schwärzliches Aussehen bekommen. Dies rührt von der Bildung eines dünnen Häutchens Schwefelsilber her, welches seine Entstehung geringen Spuren in der Luft vorhandenem Schwefelwasserstoff verdankt. Dieser natürlichen Färbung soll die sogen. „Oxydirung" der Silbergegenstände vorgreifen und ihnen sofort das Aussehen geben, welches sie später ohnehin annehmen.

In weiterem Sinne dürfte unter „Färben des Silbers" auch das „Weisssieden" desselben zu begreifen sein, welches jedoch nicht zu verwechseln ist mit dem „Weisskochen", wo es sich darum handelt, auf einem Metallgegenstand, z. B. auf Messing, ein dünnes Silberhäutchen zu erzeugen. Weisssieden ist ein Prozess, bei welchem ein Anreichern der Oberfläche einer Silberlegirung an Silber stattfindet. Es wird verwendet bei kupferreichen Silberlegirungen, deren hoher Kupfergehalt naturgemäss die weisse Farbe des Silbers beeinträchtigt. In diesen wird das Kupfer oberflächlich aufgelöst, so dass die obere Schicht aus reinem Silber besteht, während sich darunter die minderwerthige Legirung befindet.

I. Die Herstellung des Altsilbers.

Um das Silber, sei es massiv oder galvanisch niedergeschlagen, in Altsilber überzuführen, kann man verschiedene Wege einschlagen.

1. Man verwandelt die Oberfläche zunächst, in der Regel mit Hülfe von Schwefelleber, in Silbersulfid und nimmt zur Herstellung der Lösung auf 1 l Wasser 4 bis 5 g Schwefelleber. Die Lösung muss bei ihrer Verwendung fast bis zum Siedepunkt erwärmt sein und die einzubringende Waare heisses Wasser passirt haben. Im Moment des Eintauchens werden die Gegenstände braun, dann wird der Ton heller, in der Regel ungleichmässig, und dann schwarz. Ist dieser Ton erreicht, so nimmt man die Objekte heraus, spült mit kaltem, dann mit heissem Wasser und trocknet. Dieser schwarze Ton erträgt Poliren mit dem Blutstein. Liegen versilberte Stücke vor, so sehe man darauf, dass die Versilberung eine solide sei, da sonst bei der Durcharbeitung das Grundmetall zu Tage tritt.

An Stelle der Schwefelleber kann man mit gleichem Erfolg gelbes Schwefelammonium anwenden, von dem man je nach seiner Konzentration 10 bis 55 ccm auf 1 l Wasser rechnen kann. Manche fügen noch 10 g kohlensaures Ammonium oder Salmiak hinzu; doch scheint dieser Zusatz ohne besondere Vortheile zu sein.

Den eigentlichen Altsilberton erhält die so gewonnene Silbersulfidschicht nun durch Behandeln mit weichen Oelbürsten oder durch Bürsten mit Wasser und feinstem Bimssteinmehl mit etwas Weinsteinpulver. Bei Rohgüssen wird man den Ton dunkler, bei bearbeiteten Stücken heller halten. Es gelingt dies leicht und hängt von der Intensität des Bürstens ab. Des öfteren ist man gezwungen, mit der Oelbürste etwas feinsten Schmirgel oder feinstes Bimssteinpulver aufzunehmen und damit die Bearbeitung einzuleiten. Das in den Tiefen hängen bleibende Material wird mit einer besonderen Bürste entfernt oder wenn kein Oel benutzt wurde, abgewaschen. An Stelle des Schmirgel- oder Bimssteinpulvers benutzt man auch mit gutem Erfolg Weinsteinpulver, welches mit einer mit Wasser angefeuchteten Bürste auf dem Objekte verrieben wird. Sollte der erhaltene schön matte Ton etwas zu bleiig ausfallen, so zieht man das Arbeitsstück einmal schnell durch eine dünne Cyankaliumlösung oder bürstet leicht mit Weinsteinlösung, wodurch der weisse Ton des Silbers zum Vorschein kommt, spült mit heissem Wasser, trocknet, reibt, wenn nöthig, leicht mit Wildleder ab und behandelt mit der Wachs- oder Oelbürste. Niemals benutze man Messingbürsten, wenn sie auch noch so weich sind, da diese einen gelblichen Ton hervorbringen. Man vermeide es ferner, die Objekte glänzend zu reiben, abgesehen von einzelnen besonders hervorzuhebenden Stellen. Ist Glanz an nicht gewünschter Stelle vorhanden, so kann derselbe leicht mit einer Oelbürste oder etwas Bimssteinpulver fortgenommen werden. Besitzt der Gegenstand den gewünschten Ton, so wird er zweckmässig mit farblosem Firniss überzogen (Konservirlack, Zaponlack), wodurch der Ton oft noch wesentlich zarter und angenehmer wird.

Ist eine Operation misslungen, oder kommt bei versilberten Gegenständen das Grundmetall zum Vorschein, so bürstet man kräftig mit Schlemmkreide und hängt die betreffenden Stücke in eine etwa 5 bis 10 %ige Cyankaliumlösung ein, bürstet nochmals und versilbert aufs neue.

2. Man bestreicht das Arbeitsstück leicht und gleichmässig mit einem dünnen Brei aus Graphit und Terpentin, dem man, wenn der Ton ins Gelbliche gezogen werden soll, etwas gemahlenen Blutstein zusetzen kann, lässt trocknen, bürstet das Pulver ab und reibt mit einem Lappen ab. Die Färbung beruht im Wesentlichen auf einer mechanischen Färbung durch den Graphit und sollte man diese Anwendung nach Möglichkeit beschränken und zu ihr nur seine Zuflucht nehmen bei billigen, leicht versilberten Artikeln. Empfohlen wird zu diesem Zweck auch folgende Mischung feinst pulverisirter Chemikalien, die man mit Spiritus zu einem dünnen Brei anreibt: 30 g Kienruss, 5 g Graphit, 15 g Silbernitrat, 10 g Bleiacetat.

3. An manchen Theilen eines Gegenstandes, oft am ganzen Arbeitsstück, will man den reinschwarzen Ton mit mattem Glanze erhalten sehen. Man verfährt in diesem Falle so, dass man ein Läppchen mit Schwefelammonium befeuchtet und hiemit den schwach erwärmten Gegenstand so lange reibt, bis der gewünschte Ton vorhanden ist. Sollte hiebei eine Braunfärbung benachbarter heller Theile eingetreten sein, so ist diese durch Bürsten oder Reiben leicht entfernt. Ueberziehen mit einem farblosen Firniss ist auch hier angezeigt.

4. Hübsche Kontraste kann man erzielen, wenn man unter peinlichster Beachtung der Konturen Theile mit Firniss oder Lack deckt und dann das Arbeitsstück in Schwefelleberlösung eintaucht. Hiebei werden nur die freien Stellen, die natürlich von Fett befreit sein müssen, in Silbersulfid übergeführt. Der Firniss wird in Alkohol oder Terpentin gelöst und der Gegenstand mit einer weichen, ganz leicht geölten Bürste behandelt und durch Konservirlack geschützt.

5. Will man nicht zur Schwefelung greifen, so kann man den silbernen oder versilberten Gegenstand auch mit einer hauchdünnen Schicht eines widerstandsfähigen anderen Metalles überziehen und dasselbe an den höheren Stellen durch Abreiben mit einem weichen Leder wieder entfernen. Man bedient sich zu diesem Zweck z. B. einer stark verdünnten wässerigen Lösung von Platinchlorid, welches man auf den Gegenstand aufbürstet. Manche versehen den Silberniederschlag durch Galvanisiren mit einer hauchdünnen Schicht von Palladium, Antimon oder Eisen, von denen insbesondere das Palladium wegen seiner ansprechenden Farbe Beachtung verdient. Entfernung des Niederschlags an den hohen Stellen ist stets erforderlich. Firnissen ist aber hier ganz besonders anzurathen.

6. Oft soll das Silber nur mit mattem Tone dem Altsilber nahe gebracht werden. Zu diesem Zweck wird der Gegenstand stark versilbert, so dass er das Bad mattweiss verlässt, gespült und mit Hülfe von heissem Wasser schnell getrocknet. Der gewünschte matte, ansprechende Ton erscheint dann sofort, wenn man den Gegenstand mit einer sehr schwach geölten, weichen und reinen Bürste behandelt. Darauf kann mit einer trockenen, reinen Bürste nochmals leicht nachgegangen und dann zum Firnissen geschritten werden, wodurch die Wirkung noch wesentlich gehoben wird.

II. Das Weisssieden der Silberlegirungen.

Das Weisssieden der Silberlegirungen findet ausgedehnte Verwendung. In der Regel besitzen dieselben keine reine Silberfarbe,

sondern in Folge ihres grösseren oder geringeren Kupfergehalts einen Stich ins Röthliche, der unerwünscht ist und entfernt werden muss. Dies geschieht, wie erwähnt, indem man aus der obersten Schicht durch geeignete Agentien das Kupfer entfernt. Zu diesem Zweck wird der Gegenstand geglüht. Dabei wird das Silber nicht verändert, das Kupfer aber in Kupferoxyd übergeführt. Dieses löst sich leicht in sauren Flüssigkeiten. Man kann benutzen:

1. 1 l Wasser, 30 g Weinstein, 60 g Kochsalz. Diese Lösung wird in einem kupfernen Gefäss zum Sieden erhitzt und der geglühte Gegenstand so lange hineingelegt, bis er eine rein metallische Oberfläche hat, was bei einer Silberlegirung $^{800}/_{1000}$ etwa $^{1}/_{4}$ Stunde beansprucht.

2. 1 l Wasser, 10 bis 15 ccm konz. Schwefelsäure. Diese Lösung wirkt besonders in der Wärme sehr energisch, löst aber auch etwas Silber auf.

3. 1 l Wasser, 100 g saures schwefelsaures Kalium. Diese Lösung wirkt ebenfalls kräftig und kann in der Kälte benutzt werden.

Will man tadellose Resultate erzielen, so müssen die Operationen des Glühens und Siedens etwa dreimal wiederholt werden; dabei thut man gut, nach dem ersten Sieden den Gegenstand mit einer Messingbürste tüchtig durchzukratzen. Der gelbe Ton, welchen die Stücke dabei zeigen, verschwindet beim nächsten Sieden. Der Glanz, welchen sie durch dieses Kratzen erhalten, kann auf folgende Weise entfernt werden:

Man lässt auf dem Arbeitsstück einen Brei aus Wasser und Pottasche eintrocknen, glüht, schreckt in Wasser ab und schreitet dann zum Weisssieden.

Das Färben des Goldes.

Beim Färben des Goldes handelt es sich niemals um die Umwandlung der Oberfläche in Oxyd oder Sulfid, sondern lediglich um die Erzeugung rein metallischer Farbennuancen. Das eine Mal soll der Ton ein rother, das andere Mal ein gelber, dann wieder ein grüner sein. Bei der galvanischen Vergoldung wird man diese Farben durch geeignete Zusätze zum Bade und durch zweckmässige Regulirung des Stromes erzielen, auf Goldlegirungen erzeugt man sie durch das sogen. „Glühwachsen“. Dasselbe ist, wie der Name schon sagt, ein Wachsen und Glühen. In das geschmolzene Wachs werden verschiedene Chemikalien eingerührt, vor allem Kupferacetat und Zinksulfat in verschiedenen Verhältnissen: zur Erzeugung der rothen Karatirung mehr Kupfersalz, zur Herstellung der grünen mehr Zinksalz.

1. Rothe Karatirung:		2. Grüne Karatirung:	
1000 g	Wachs	1000 g	Wachs
650 g	essigsaures Kupfer	325 g	essigsaures Kupfer
325 g	Zinksulfat	650 g	Zinkvitriol
325 g	Kupferoxyd	150 g	Kupferoxyd
85 g	Borax	85 g	Borax
500 g	Eisenoxyd	500 g	Eisenoxyd
150 g	Eisenvitriol	150 g	Eisenvitriol.

Zur Herstellung dieser Mischungen schmilzt man das Wachs in einem eisernen Topf und giebt unter tüchtigem Umrühren die aufs feinste pulverisirten Zusätze hinein, nachdem man sie vorher gut gemischt hat. Man achte darauf, dass die Chemikalien nur in kleinen Portionen eingetragen werden und verhindere das Festsetzen derselben am Boden und die Bildung von Klümpchen.

Die Ausführung des Glühwachsens geschieht nun so, dass man den warmen Gegenstand mit dem Glühwachs auf irgend eine Weise überzieht und dieses über Kohlenfeuer abbrennen lässt. Ist dies geschehen, so taucht man die Waaren in Wasser, kratzt mit stark verdünnter Essigsäure, trocknet und polirt erforderlichenfalls.

3. Oft wünscht man den Goldwaaren ein reicheres Aussehen zu geben und erreicht dies, indem man ein Gemisch folgender Substanzen mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und diesen gleichmässig aufträgt:

1000 g Kaliumnitrat, 500 g Thonerdealaun, 500 g Zinkvitriol, 500 g Kochsalz. Die Salze müssen fein pulverisirt sein.

Nach dem langsamen Auftrocknen des Breies erhitzt man den Gegenstand auf einer heissen Eisenplatte bis zum Schwarzwerden, löscht ab, kratzt mit Essigsäure und trocknet.

4. Dasselbe Ergebniss erzielt man durch Aufbürsten folgender Lösung:

1 l Wasser, 250 ccm Eisessig, 120 g Kupfervitriol, 275 g essigsaures Kupfer, 250 g Chlorammonium, 250 g salpetersaures Kalium. Nach dem Aufbürsten erhitzt man auf einer heissen Platte bis zum Schwarzwerden und beizt dann in konz. Schwefelsäure.

5. Man kann auch einen Brei aus Borax und Wasser auf das Arbeitsstück auftragen, bis zum Schmelzen erhitzen und dann den noch heissen Gegenstand schnell in verdünnte Schwefelsäure eintauchen.

6. Man verquickt das Objekt durch Eintauchen in eine Lösung von Quecksilberchlorid und entfernt das Quecksilber durch Abrauchen; dabei entsteht ein hübscher und gleichmässiger Ton.

Das Färben des Eisens.

Das Färben des Eisens hat neben dem Zweck, ihm ein gefälligeres Aeussere zu geben, noch ganz besonders jenen, dasselbe mit einem schützenden Ueberzug zu versehen, wobei man nach Möglichkeit beides zu vereinigen sucht. Die natürliche Oxydschicht schützt nicht vor weiterer Oxydation des darunter liegenden Eisens, wie man an Platten sehen kann, die lange Zeit den Atmosphärilien ausgezetzt, durch und durch in Eisenoxyd übergegangen sind. Man erreicht diesen Schutz in der Regel durch Anstrich mit Oelfarben, Abbrennen von Oel auf dem Arbeitsstück oder Emailliren, ferner durch starkes Verkupfern, Vermessingen, Vernickeln etc. Doch kommen auch Fälle vor, wo man von allen diesen Operationen absehen und zum Schutz auf rein chemischem Wege übergehen muss, wie z. B. beim Brüniren der Gewehrläufe.

Derartige chemische Veränderungen der Oberfläche erreicht man

entweder durch blosses Erhitzen oder durch Behandeln mit chemischen Agentien.

Durch blosses Erhitzen kann man jedes Eisen mit einer dünnen Oxydationsschicht, die sich als „Anlauffarbe“ zu erkennen giebt, versehen; insbesondere aber gilt dies vom Stahl. Für diese Anlauffarben kommen hauptsächlich Werkzeuge in Betracht, die eine bestimmte Härte besitzen müssen. Damit dieselbe erzielt wird, müssen die Gegenstände angelassen werden, d. h. der gehärtete Stahl muss bis zu einer gewissen Temperatur erwärmt werden, um an Sprödigkeit zu verlieren. Jede Temperatur bedingt nun in gewissen engen Grenzen eine ganz bestimmte Farbe, so dass man aus ihr einen Rückschluss auf die Härte des Werkzeugs machen kann; so z. B. erscheint eine blassgelbe Farbe bei 220°, eine dunkelblaue bei 320°. Dieselbe ist um so reiner, je höher die Politur des Gegenstandes ist. Je niedriger die Temperatur bleibt, bei welcher man ein Stück ablässt, um so härter bleibt es, so dass also Stücke mit gelber Farbe härter sind als solche mit blauer Farbe.

Je nach der Grösse des Arbeitsstücks ist die Methode zum Anlassen eine verschiedene.

1. Kurze, blanke Drähte, die z. B. zu Haarnadeln gebogen werden sollen, werden auf eine erwärmte Eisenplatte gelegt, mit etwas Oel übergossen und mit zwei Schaufeln fortwährend gewendet, bis der gewünschte blaue Ton erscheint.

2. Man macht eine starke Eisenplatte glühend, hält das Arbeitsstück darüber und wendet es ununterbrochen, damit es allseitig gleich stark erwärmt wird, so lange bis die richtige Farbe erscheint.

3. Man bringt die Waaren in eine Trommel, die über freiem Feuer erhitzt wird, dreht so lange bis die betreffende Farbe erscheint und schüttet den Inhalt schnell aus. Es dürfen aber nicht grosse und kleine Stücke gleichzeitig eingebracht werden, da letztere sich schneller erwärmen und die Anlauffarben eher annehmen.

4. Um die richtige Temperatur leicht zu treffen, verwendet man auch wohl Legirungen oder kochendes Leinöl. Bei den Metalllegirungen — gewöhnlich Blei und Zinn — hat man es in der Hand, den Schmelzpunkt in gewissen Grenzen zu variiren; denn derselbe steigt mit zunehmendem Bleigehalt. In diese Bäder taucht man das Stück so lange ein, bis es die Temperatur derselben und damit eine bestimmte Farbe angenommen hat. Legirungen dieser Art sind z. B. folgende:

Gewichtstheile		Schmelzpunkt	Anlauffarbe
Zinn	Blei		
4	7	220 ° C.	blassgelb
8	4	228	hochgelb
8½	4	232	strohgelb
14	4	254	braungelb
19	4	265	purpurfarben
48	4	288	hellblau
50	2	292	dunkelblau
kochendes Leinöl			schwarzblau

Die polytechnische Gesellschaft in Berlin theilt mit, dass man sich zum Blauanlassen kleiner Stahlblechgegenstände einer Legirung von 25 Theilen Blei und 1 Theil Zinn bedienen kann, in welche die Gegenstände eingetaucht werden. An Stelle der Legirung kann auch ein Sandbad treten, dessen Temperatur auf 300° konstant erhalten wird.

5. Grosser Beliebtheit erfreuen sich in neuerer Zeit schwarz oxydirte Gebrauchsartikel, wie Uhren, Beschläge, Griffe für Stöcke und Schirme etc. Dieselben bestehen aus Eisen. Mehrfache Publikationen über die Art der Ausführung in der bad. Gewerbezeitung trafen nicht das Richtige. In neuster Zeit berichtet darüber das Journal für Goldschmiedekunst und giebt folgende Arbeitsmethode zur Erreichung des richtigen Tones an: Man taucht die vollständig metallisch reinen und fettfreien Gegenstände in kochendes Wasser und bringt sie dann ohne Verzug in eine Lösung von 1 Thl. Kaliumbichromat in 10 Thle. Wasser, lässt sie an der Luft trocknen und erhitzt sie über offenem, lebhaft glühendem, aber nicht russendem Kohlenfeuer. Die entstehende Farbe ist schwarzbraun und wird durch stärkeres Erwärmen tiefschwarz, besonders wenn die ganze Operation 2 bis 3 Mal wiederholt wird.

6. Ferner ist noch das Brüniren der Gewehrläufe zu erwähnen:

a) Man giebt in eine Flasche 1 l Antimonchlorür nebst 1/4 l Olivenöl und schüttelt tüchtig durch. Mit dieser Emulsion bestreicht man den schwach erwärmten Lauf möglichst gleichmässig, nachdem derselbe gut gereinigt ist. Ist nach 24stündigem Liegen ein brauner Rost erschienen, so wird der Lauf eingeölt und sorgfältig abgerieben. Dies Ein- und Abreiben wird so oft wiederholt, bis die Farbe glatt und gleichmässig ist, was etwa 8 bis 10 Tage erfordert. Man kann dann noch ein Wachsbürsten oder eine Behandlung mit dem Polirstahl folgen lassen.

b) Man macht den Flintenlauf durch Erwärmen blau, spannt ihn ein und reibt ihn so lange mit Blutstein ab, bis er den gewünschten braunen Ton angenommen hat.

c) Es ist noch eine ganze Reihe Methoden zur Brünirung von Gewehrläufen und anderen Gegenständen empfohlen worden. Bei diesen werden vorwiegend Kupfervitriol und verschiedene Säuren verwendet — ersterer scheidet auf dem Eisen Kupfer aus, letztere wirken rostbildend. Diese Ausscheidungen werden nun wiederum tüchtig mit Oel abgerieben. Man nimmt z. B. 1 l Wasser, 125 g Kupfervitriol, 160 ccm Salpetersäure, 160 ccm Alkohol. Diese Lösung trägt man mit einem Schwamm in dünner Schicht auf den Lauf auf und lässt ihn 3 bis 4 Stunden liegen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich ein feiner Rost gebildet, den man mit einer Kratzbürste aus feinstem Draht wieder entfernt; alsdann wird mit einer harten Borstenbürste nochmals nachgegangen. Nachdem man an 2 bis 3 aufeinanderfolgenden Tagen dies Verfahren etwa 5mal wiederholt hat, besitzt das Rohr eine schöne Brünirung. Etwa noch anhaftende Spuren von Säure wäscht man mit siedendem Wasser ab, trocknet, glättet mit einem Polirholz und reibt den Lauf zum Schluss mit wenig Olivenöl ein. Während der Dauer der Arbeit werden die Oeffnungen des Laufs mit Holzpfropfen fest verschlossen. Dieselben dienen beim Brüniren zugleich als Handhaben.

7. Will man andere Farben auf Eisen haben, so thut man am besten die Stücke zu verkupfern oder zu vermessingen und diese Nieder-

schläge auf eine der angegebenen Methoden zu färben, beachte aber dabei, dass man die Behandlung nicht in Widerspruch mit dem Material setze, wie dies bereits an anderer Stelle eingehender beleuchtet wurde.

Das Färben des Zinks.

Während Kupfer, Messing und Silber eine mehr oder weniger grosse Farbenskala besitzen, d. h. eine Reihe verschieden gefärbter chemischer Verbindungen bilden, die sie zum direkten Färben besonders tauglich machen, entbehrt das Zink eine solche. Die bei ihm in Betracht kommenden Verbindungen Zinkoxyd und Zinksulfid sind weiss. Es ist deshalb ein vergebliches Bemühen, durch direktes Färben dekorative Wirkungen auf kunstgewerblichen Gegenständen aus Zink erzielen zu wollen. Um nun aber doch dem vielverwendeten Zink ein angenehmes Aeussere zu geben, und dadurch leichtere Verkäuflichkeit der aus ihm hergestellten Erzeugnisse zu erreichen, kommen zwei Methoden in Betracht:

1. Man verkupfert, vermessingt oder versilbert den Gegenstand möglichst solide und färbt den Niederschlag auf eine der angegebenen Weisen. Dabei ist zu beachten, dass oft Bäder zum Ansieden, die auf massiv kupfernen und messingenen Objekten leicht ansprechen, bei galvanisirten Zinkwaaren im Stich lassen. Man lege in erster Linie grössten Werth darauf, dass die galvanischen Niederschläge recht stark gemacht werden. Am weitesten kommt man mit dem „Bürsten mit Sauerstoff abgebenden Körpern in Pulverform“, mit dem „Auftragen eines Breies aus diesen Verbindungen“ und mit dem „Anbürsten einer Lösung geeigneter Chemikalien“, wie sie beim Kupfer und Messing angegeben wurden. Die galvanisirten Zinkwaaren spüle man gründlich in kaltem und in kochendem Wasser, lege sie einige Zeit in Weinsteinlösung ein und bürste sie schliesslich mit einer solchen gründlich durch. Unterlässt man diese vorsichtige Behandlung, so erscheinen oft nach dem Oxydiren kleine helle Flecken, die nicht wieder fortzubringen sind. Dieselben rühren her von geringen Resten Badflüssigkeit, welche sich in kleinen Poren des Niederschlags festgesetzt haben und erst nach einiger Zeit allmälig zu Tage treten.

2. Man behandelt das Zink mit Lösungen von Kupfer- und anderen Metallsalzen, die durch Zink zersetzt werden und eine Farbenskala besitzen, und färbt gleichzeitig das ausgeschiedene Metall.

Die hier in Betracht kommenden Methoden wird man wegen ihrer Umständlichkeit nur wenig verwenden; dazu kommt, dass man fast immer eine Schwarzfärbung erhält, welche anzuwenden man nicht oft Gelegenheit haben wird. Es soll deshalb von der Mittheilung bezüglicher Vorschriften abgesehen werden.

Will man braune Nuancen auf direktem Wege erhalten, so kann man dazu eine erwärmte Lösung von Kupferchlorid in Ammoniak von der bekannten tiefdunkelblauen Farbe benutzen, die je nach der Temperatur helle bis dunkle Töne liefert. Soll der Ton mehr nach Gelb gehen, so benutzt man eine Lösung von Kupferchlorid in Essigsäure (1 : 20), welche auf den Gegenstand aufgebürstet wird.

Vorangehendes Galvanisiren ist jedoch stets der beste und am sichersten zum Ziele führende Weg.

Zum Schluss möge nochmals darauf hingewiesen werden, dass es nicht allein genügt Vorschriften und Rezepte zu besitzen, nach deren Angaben man nur die betreffenden Chemikalien zu mischen braucht, um ohne Mühe die gewünschte Färbung hervorrufen zu können. Uebung, Geschmack und Erfahrung sind neben gründlichen chemischen Kenntnissen die Hauptererfordernisse für die Art der Metallfärbung, die man für kunstgewerbliche Gegenstände einzig und allein anwenden sollte: die chemische!

von Hagen.

Galvanoplastik und Galvanostegie.

Geschichtliches. Im Jahre 1836 machte de la Rive die Beobachtung, dass das auf der Kupferplatte eines Daniell'schen Bechers niedergeschlagene Kupfer von derselben ablösbar war und einen mikroskopisch genauen Abdruck derselben darstellte. Hievon ausgehend, stellte der in Petersburg lebende deutsche Physiker Jacobi seine Versuche an, die ihn dahin führten, mittelst des galvanischen Stromes getreue Kopien von Medaillen, Münzen und anderen Gegenständen herzustellen. Er machte im Jahre 1839 der Petersburger Akademie der Wissenschaften von dieser Entdeckung Mittheilung und legte derselben gleichzeitig eine Reihe von Proben vor. Das war der Anfang der Galvanoplastik. Bald wurde diese Entdeckung auch dazu ausgenutzt, Gegenstände aus unedlem Metall, welche wenig beständig gegen atmosphärische Einflüsse waren, mit Edelmetall galvanisch zu überziehen und ihnen so ein schöneres, werthvolleres Aussehen und grössere Haltbarkeit zu verleihen, eine Kunst, welche man als Galvanostegie bezeichnet. Bereits im Jahre 1840 errichtete Elkington in Birmingham eine grosse Anstalt zur galvanischen Versilberung, die noch heute in Blüthe ist.

Die Entwickelung der beiden Schwesterkünste nahm nun raschen Verlauf. Schon das Jahr 1840 brachte Murray's Entdeckung, nichtmetallische, also den Strom nicht leitende Flächen dadurch leitend und für galvanoplastische Reproduktionen brauchbar zu machen, dass man sie mit Graphit überzieht, wodurch die Herstellung galvanoplastischer Kopien von Holzschnitten, Gypsabdrücken u. a. ermöglicht wurde.

Wenige Jahre später lernte man in Europa durch Montgomery die Guttapercha kennen, die sehr bald zur Herstellung von „Matrizen", d. h. von negativen Abformungen der Originale, welche galvanoplastisch reproduzirt werden sollen, herbeigezogen wurde. Zu diesem Zwecke ist sie neben Wachs und Gyps bis heute in Anwendung geblieben.

So fand die Galvanoplastik bald ein reiches Feld für ihre Thätigkeit in der Herstellung monumentaler Figuren, Kopien von Münzen und Medaillen, von kleinen Figuren, Lampenträgern u. a.; in der Massenfabrikation von Knöpfen, Uhrschildern, Decken von Portfeuillewaaren; von Kupferplatten für den Kupferstecher, für die „Clichés" oder „Galvanos", um die Originalkupferplatten und Holzschnitte zu schonen; sie erzeugte die Stereotypplatten für den Druck und manches Andere.

Die Galvanostegie hatte ihre ersten Erfolge in der Herstellung fester, dichter und genügend starker Kupferüberzüge; im Jahre 1840 lehrte Wright dann die für die Praxis brauchbare Methode der Abscheidung von Gold und Silber aus Lösungen ihrer Doppelcyanide und Smee folgte sogleich mit Verfahren zum galvanischen Niederschlagen von Antimon, Platin, Eisen, Blei und Zink. Dasselbe Jahr zeitigte auch die ersten Versuche zur elektrolytischen Abscheidung von Nickel aus salpetersauren Lösungen, die eine Bedeutung für die Galvanostegie aber erst 1842 durch Böttger erhielt, welcher zeigte, wie man durch Zersetzung von Lösungen von schwefelsaurem Nickeloxydulammonium bezw. von ammoniakalischem Nickeloxydulsulfat dichte, glänzende Ablagerungen erhalten kann, welche durch ihre Härte, ihre geringe Veränderlichkeit an der Luft und ihr schönes, silberähnliches Aussehen zum Ueberziehen anderer Metalle prädestinirt erschienen.

Böttger gab dann auch Methoden an, nach denen man Ablagerungen von Platin, Eisen, Kobalt und verschiedenen Patinas erhalten konnte.

Eine sehr wichtige Entdeckung machte 1843 noch de Ruolz durch die Auffindung eines Verfahrens, Metalllegirungen wie Messing galvanisch zu erzeugen.

Diese verschiedenen Arbeitsweisen sind dann im Laufe der Zeit vielfach modifizirt und verbessert worden; die beste Zusammensetzung der „Bäder“ wurde durch Probiren allmälig herausgefunden, und jede galvanostegische Anstalt verfügt über eine Anzahl Rezepte, die meist noch auf empirischem Wege gefunden sind. Die Hauptthätigkeit der Galvanostegie besteht in der Vergoldung und Versilberung von Löffeln, Gabeln, Messern, Kannen, Tafelaufsätzen, Lampenfüssen etc. aus Kupfer und Legirungen; im Verstählen gravirter Kupferplatten, um dieselben gegen das Abnutzen beim Drucken zu schützen, wodurch gute Abzüge in beliebiger Zahl ermöglicht werden; im Verkupfern und Bronziren von Eisen und Zink behufs Herstellung einer künstlichen Bronze und zum Schutze gegen atmosphärische Einflüsse; im Vernickeln von Werkzeugen und Geräthschaften aus Eisen zum Schutze gegen das Rosten, und von Bronze und Messing, um sie silberähnlich zu machen. Das jüngste Kind der Galvanostegie ist die Kunst, Gegenstände aus Aluminium galvanisch zu verkupfern, um ihnen dadurch ein lebhafteres, feurigeres Aussehen zu verleihen.

Als Lieferanten des elektrischen Stromes dienten viele Jahrzehnte hindurch ausschliesslich Batterien von Bunsen- und anderen Elementen und daneben hier und da auch Thermosäulen; seit Anfang der siebziger Jahre aber haben in die galvanischen Anstalten die dynamo-elektrischen Maschinen ihren Einzug gehalten und verdrängen auch in kleineren Betrieben mehr und mehr die Elementbatterien. Es ist selbstverständlich, dass die grossen Fortschritte, deren sich die Elektrochemie in neuester Zeit zu erfreuen gehabt, auch befruchtend auf Galvanoplastik und Galvanostegie gewirkt haben, so dass an Stelle der Empirie mehr und mehr wirkliches, zielbewusstes Wissen und Arbeiten nach wissenschaftlich festgelegten Prinzipien getreten ist und tritt.

Auf den folgenden Blättern soll ein kurzer Abriss über die in der Galvanoplastik und Galvanostegie geübten Arbeitsweisen gegeben werden, ohne dass eine Vollständigkeit in der Anführung der Methoden, Badzusammensetzungen u. dergl. angestrebt ist.

Galvanoplastik.

Für galvanoplastische Reproduktionen wird fast ausschliesslich Kupfer verwendet. Andere Metalle scheiden sich auffallender Weise auf einer mit Graphit leitend gemachten, nicht leitenden Masse nicht in der zu verlangenden, gleichförmigen Weise ab. Wohl lassen sich Reproduktionen aus Silber und Gold galvanisch herstellen, doch müssen die graphitirten Formen dabei erst auf chemischem Wege einen dünnen Silberüberzug oder eine freilich sehr dünne elektrolytische Kupferschicht erhalten, ehe sie in die Silber- bezw. Goldbäder zur Galvanisirung gehängt werden können.

Herstellung der Form. Die galvanoplastischen Arbeiten beginnen stets mit der Herstellung der Form, welche ein Negativ des Originals darstellt. Braucht das Original nicht erhalten zu werden wie bei Galvanoplastik nach Gypsabgüssen, so wird das Negativ gewöhnlich auf elektrolytischem Wege aus Kupfer in solcher Stärke hergestellt, dass dasselbe alle Manipulationen, welche zum positiven Abzuge vorgenommen werden müssen, ohne Formveränderung verträgt. In allen anderen Fällen stellt man die Formen, Matrizen oder Matern aus plastischem Materiale her. Dazu kommen in erster Linie Guttapercha und Wachs (Stearin), dann Gyps, Leim und einige leicht schmelzbare Metalle zur Anwendung. Guttapercha und Wachs gebraucht man ausschliesslich bei dem für die graphischen Künste verwendeten Verfahren, in der „Elektrotypie“.

Guttaperchamatrizen erfordern die Verwendung von reiner

Guttapercha, die beim Erwärmen auf 80 bis 90° C. hochplastisch, dabei aber nicht klebrig wird und die rasch erhärtet; je feiner die Zeichnung eines Originalholzschnittes oder Kupferstiches ist, um so reiner muss die Guttapercha sein. Zur Herstellung der Form wird die Percha nun in Stücke zerschnitten, in heissem Wasser aufgeweicht und auf einer eisernen Platte durchgeknetet; dabei müssen die Hände nass gehalten werden, um ein Ankleben der klebrigen Masse zu verhüten, auch leistet ein Zusatz von Graphit dabei gute Dienste. Lassen sich keine harten Klümpchen mehr fühlen und sind alle Einschlüsse von Wasser und Luft herausgedrückt, so formt man eine sich nach der Grösse des Originals richtende, auf der abzuformenden Seite völlig glatte und faltenlose Platte von 10 bis 20 mm Dicke, die man in einen Schliessungsrahmen legt. Die glatte Perchaseite und die abzuformende Fläche des Originals wird nun, um die Loslösung der Form später zu erleichtern, mit Graphit eingepinselt, das Original auf die Guttapercha gelegt und unter die Presse gebracht. Hier lässt man die Percha erkalten und erhärten.

Wachsmatrizen werden nur für den Abdruck ebener Gegenstände verwendet; obgleich Wachs viel weniger Graphit annimmt als Guttapercha, wird es doch für den Abdruck von Clichés meist vorgezogen, weil es kein Wasser enthält und sicherer gute Abdrücke liefert. Da es an sich zu spröde für den vorliegenden Zweck ist, wird dasselbe durch geeignete Zusätze plastischer gemacht. So empfiehlt Urquart folgende Mischung:

900	Gewichtstheile	gelbes Wachs,
135	„	venetianisches Terpentin,
22,5	„	feinst gepulverten Graphit.

Raupe giebt folgendes Rezept:

800	Gewichtstheile	gelbes Bienenwachs,
190	„	Paraffin,
10	„	venetianisches Terpentin.

Eine gute Mischung ist auch die folgende von G. L. v. Kress:

120	Gewichtstheile	weisses Wachs,
40	„	syr. Asphalt,
40—60	„	Stearin,
30	„	Talg,
5	„	feinst gepulverter Graphit.

Die Bestandtheile der Mischung werden zusammengeschmolzen und gemischt, etwaige Unreinigkeiten und Luftbläschen durch Abstreichen mit Filtrirpapier entfernt, worauf die Schmelze in flache, horizontal aufgestellte Metallkästchen gegossen wird, wo sie erhärtet. Wenn die Oberfläche starr, aber noch etwas warm ist, wird sie mit Graphit eingepinselt; ebenso wird die abzuformende Fläche des Originals graphitirt oder leicht eingeölt, auf das Wachs gelegt und dieses unter dem Druck einer Schlag- oder hydraulischen Presse erkalten gelassen.

Eine andere Behandlungsweise erfordert die Herstellung der Formen für die Reproduktion plastischer Modelle wie Büsten, Vasen etc. Das Abformen geschieht durch Abgiessen. Das Original wird mit einem dünnen Oelüberzuge versehen und die erweichte Guttapercha mit der

Hand aufgeknetet; nach einer anderen Methode schmilzt man die Guttapercha mit Olivenöl zusammen in einem Verhältnisse, welches von der Qualität der beiden Komponenten abhängig ist; in der Regel werden bei guten Materialien ca. 10% Oel zu verwenden sein. Man legt dann das Modell in ein gut geöltes Gefäss und übergiesst es mit verflüssigter Formmasse. Dieselbe muss durch genügendes Erwärmen luftfrei gemacht und für die unmittelbar dem Modelle anliegende Schicht möglichst dünnflüssig sein, damit alle Feinheiten des Originals zum getreuen Abdrucke kommen; die folgende Verstärkungsschicht kann mit dickflüssigerer Formmasse erzielt werden. Nach dem Erhärten der Guttapercha wird die Form vom Originale in geeigneter Weise abgelöst und mit Petroleumbenzin entfettet.

In ähnlicher Weise hat man auch bei Herstellung der Wachsnegative zu verfahren.

Modelle mit starken Höhlungen und Ausbuchtungen werden vortheilhaft auch mit Leim abgegossen. Man löst z. B. 30 Thle. „Nelson-Leim" in 30 bis 60 Thln. Wasser und fügt zur Auflösung 10 bis 20 Thle. Glycerin zu. Mit dieser Lösung übergiesst man dann das ganz schwach geölte Original. Bei Figuren und überhaupt bei grösseren Gegenständen überzieht man vielfach das abzuformende Original mit einer Schicht Bildhauerthon von der Dicke, welche das Leimnegativ erhalten soll und umgiebt diese mit einem Gypsmantel. Man entfernt alsdann die Thonschicht und giesst den Zwischenraum zwischen Gypsmantel und Original mit Leimmasse aus. Das erhaltene Leimnegativ wird alsdann durch Eintauchen in Gerbsäurelösung (1 : 10) oder in eine Lösung von Kaliumbichromat (3 : 100) in unlösliches Leimtannat bezw. Leimchromat verwandelt; für das letztere ist noch eine Belichtung mit Sonnenlicht nothwendig; event. genügt es auch, die chromirten Formen ½ Stunde dem diffusen Tageslichte auszusetzen.

Originale, welche so stark unterschnitten sind, dass sich eine aus einem Stücke bestehende Form nicht loslösen lassen würde, werden in Gyps geformt und dazu in der Regel zerlegt. Selbstverständlich wird man nicht mehr Theile erzeugen, als unbedingt nothwendig sind und man wird die Schnitte so legen, dass sich nach der Zusammensetzung der Metallabzüge die Nähte leicht verbergen lassen. Besteht das Modell aus Metall, so wird es geölt, besteht es aus Marmor, Gyps, Holz oder dergl., so wird es mit Seifenlösung bestrichen und nun mit einem dünnen Gypsbrei mittelst Pinsel so vorsichtig überzogen, dass die entstehende dünne Gypsschicht ohne jedes Luftbläschen ist. Nach dem Festwerden derselben wird dann durch Auftragen von Gypsbrei mittelst Hornspatels die Schicht auf 25 bis 30 mm verstärkt. Nach dem Erhärten werden die Kanten glatt abgesägt, die Gypsform wird wieder auf das Modell gelegt und durch Bleidraht mit demselben verbunden. Nachdem so die einzelnen Theile der Formen hergestellt sind, werden sie auf den Modellen passend zusammengesetzt, worauf diese letzteren auf der Rückseite durch eine starke Gypskruste, dem „Mantel" oder der „Schale", zu einem grösseren Stücke verbunden werden. Dieses wird im Ofen vollkommen ausgetrocknet und darauf mit Wachs, Paraffin oder Leinölfirniss imprägnirt, um die Oberfläche undurchdringlich für wässrige Lösungen zu machen und die Poren zu verstopfen.

Kann man das Original ohne Schaden auf höhere Temperatur —

bis 110° — erwärmen, so kann man sich zum Abformen mit Vortheil leicht schmelzbarer Metalllegirungen bedienen. Man verwendet dazu z. B. solche aus 2 Thln. Blei, 5 Thln. Wismuth und 3 Thln. Zinn (Smp. 100°), oder aus 8 Thln. Wismuth, 5 Thln. Blei und 3 Thln. Zinn (Smp. ca. 85°). Noch niedriger schmelzende Legirungen erhält man durch Zusatz von Quecksilber zu obigen Mischungen, doch bringt die Anwesenheit dieses Metalles leicht allerlei Uebelstände mit sich. Mit diesen Legirungen werden die eingeölten Modelle übergossen, oder es werden die letzteren in das erstarrende, aber noch weiche Metallbad hineingedrückt. Ein Vortheil dieser Metallabzüge besteht darin, dass man sie sehr oft zu Reproduktionen verwenden kann, und dass sie ohne weitere Behandlung eine leitende Oberfläche darbieten.

Alle anderen der erwähnten Matrizen müssen erst mit einem leitenden Ueberzuge versehen werden. Für die meisten Fälle eignet sich dafür reiner, ganz fein geschlämmter Graphit, der mit Spiritus zum dicken Brei angerührt und mit einem Pinsel auf die Form aufgetragen wird. Nach dem Antrocknen des Graphits wird er mit weichen Bürsten blank geputzt. Mitunter, namentlich in der Silbergalvanoplastik, erzeugt man auch durch chemische Mittel einen leitenden Ueberzug. Derselbe wird entweder als Schwefelsilber hergestellt, indem man die Form mit einer alkoholisch-wässerigen Silbernitratlösung bestreicht und darauf der Einwirkung einer Schwefelwasserstoffatmosphäre aussetzt. Oder man überzieht sie durch Uebergiessen einer Lösung von jodkaliumhaltigem Kollodium in Aether-Alkohol mit einer dünnen Kollodiumschicht und taucht sie in Silbernitratlösung, worauf man das Jodsilber am Lichte und durch Eintauchen in Eisenvitriollösung reduzirt; statt des Jodsilbers kann man auch Chlorsilber erzeugen, indem man statt des Jodkalium-Kollodiums eine Mischung aus gleichen Theilen Eiweiss und gesättigter Kochsalzlösung zum Ueberziehen der Formen anwendet.

Vielfach wendet man auch eine Silbernitratlösung und eine Lösung von gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff zur Metallisirung an; doch wird die Arbeit dann zu einer sehr gefährlichen. Steinach und Buchner empfehlen dazu folgende Lösung: 5 g Wachs in 5 g Terpentinöl werden zu einer Mischung von 5 g Phosphor, 1 g Guttapercha, 5 g Asphalt und 120 g Schwefelkohlenstoff gegeben, worauf man eine Lösung von 4 g Kollodiumwolle in je 60 g Alkohol und Aether zusetzt, gut durchschüttelt und nach eintägigem Stehen die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze abgiesst. Die Lösung eignet sich dann für die Verkupferung von Pflanzentheilen, Blättern, Blüthen u. s. w.

Mitunter wird die Metallisirung auch auf trockenem Wege vorgenommen, indem man die Formoberfläche mit einem gut trocknenden Lacke überzieht und auf denselben, so lange er noch nass ist, gleichmässig reines Kupfer- oder Messingpulver aufstreut. Nach dem Erhärten des Lackes wird die Oberfläche mit einem weichen, in das betreffende Metallpulver getauchten Pinsel geglättet.

Im Allgemeinen gehört das Metallisiren der Formoberfläche zu den Arbeiten der Galvanoplastik, welche sich nicht immer mit der wünschenswerthen Sicherheit tadellos ausführen lässt.

Herstellung des Kupferniederschlags. Die Matrizen sind nunmehr für die Herstellung der Positive vorbereitet und gelangen in

die Kupferbäder, in denen sie den Kupferüberzug erhalten. Die Ausführung der Verkupferung geschieht nach den allgemein giltigen Regeln für die elektrolytische Kupferraffination, die in diesem Handbuche unter „Kupfer“ bereits ihre Erledigung gefunden haben. Als wichtigstes Erforderniss ist, um einen guten galvanischen Kupferbelag zu bekommen, die Stromdichte d. h. der Quotient aus Stromintensität und Elektrodenoberfläche, sodann die Spannung zu beobachten. Demgemäss müssen die Bäder mit Ampèremeter und Voltmeter in Verbindung stehen. Ob man dabei mit Elementen, Akkumulatoren oder Dynamomaschinen arbeitet, ist an sich gleichgiltig, wenn schon die beiden letztgenannten Stromquellen jedenfalls den Vorzug verdienen.

Als Wannen für die Bäder verwendet man solche aus Steingut, emaillirtem Gusseisen oder Holz, welche letztere mit reinem Bleiblech ausgelegt werden.

Die Zusammensetzung der Bäder variirt innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Meist verwendet man schwefelsaure Kupfervitriollösungen und setzt z. B. auf 100 Vol. Kupfervitriollösung 1½ bis 2 Vol. reine konzentrirte Schwefelsäure hinzu. v. Hübl stellte fest, dass Kupfer von grosser Zähigkeit, jedoch geringerer Härte und Festigkeit aus einer 18%igen Kupfervitriollösung bei einer Stromdichte von 0,6 bis 1 Amp.; Kupfer von grosser Härte und Festigkeit, aber geringerer Zähigkeit aus einer 20%igen Lösung bei 2 bis 3 Amp. Stromdichte niedergeschlagen wird. Für Kupferdruckplatten wird eine 20%ige Lösung, die mit 3% Schwefelsäure versetzt ist, und eine Stromdichte von 1,3 Amp. empfohlen (Langbein, Handbuch der Metallniederschläge).

In das Bad wird die Form an Kupferdrähten als Kathode eingehängt, und es wird die Kontur derselben, um das gleichmässige Niederschlagen des Kupfers zu erleichtern, mit feinen Drähten, „Fühlern“, belegt. Die Matrize ist auf allen Seiten von Anoden von reinstem Elektrolytkupfer, die an Kupferhaken hängen, umgeben. Die Oberfläche der Anoden muss wenigstens die Grösse der Form haben. Da während der Elektrolyse Schichten verschiedener Dichte entstehen, so ist, um eine gleichförmige Zusammensetzung des Bades zu erhalten, eine Bewegung bezw. Durchmischung des Elektrolyts erforderlich. Diese lässt sich durch Einblasen von Luft oder durch mechanische Rührwerke erzielen, auch kann man, wenn eine Anzahl Bäder in Betrieb sind, diese terrassenförmig anordnen und einen fortwährenden Flüssigkeitsstrom erzeugen, wobei man die Lösung aus der tiefsten Wanne in die höchst gelegene hinüberpumpt.

Erwähnt werden mag noch, dass alle Gegenstände, bevor sie in die Bäder gehängt werden, mit Spiritus und Wasser übergossen werden, damit der Elektrolyt an allen Stellen gleichmässig adhärirt.

Nachdem der galvanoplastische Ueberzug die gewünschte Stärke erhalten hat, wird das Produkt aus dem Bade gehoben, abgespült und getrocknet. Durch Uebergiessen mit heissem Wasser oder Erwärmen über offener Flamme wird die Matrize entfernt und etwa noch anhaftende Reste von Wachs oder Guttapercha durch Ausglühen verbrannt. War das Modell zerlegt worden, so werden die einzelnen Theile, nachdem sie blank geputzt sind, nunmehr zusammengelöthet und im sauren Kupferbade mit einer gleichmässigen Kupferoberfläche versehen. Diese „Hohlgalvanos“ gestatten grosse Monumentalfiguren bei relativ geringem

Gewichte herzustellen. War das Modell nicht zerlegt, sondern als Ganzes galvanisirt worden, so bleibt dasselbe als Kern unter dem Kupferüberzuge, man erhält „Kerngalvanos“.

Nussbaum hat ein Verfahren zum Ablösen galvanoplastischer Niederschläge vom Modell ersonnen (D. R. P. 91 146 vom 28. Mai 1896), welches darin besteht, dass eine Druckflüssigkeit zwischen Niederschlag und Modelloberfläche eingepresst wird. In einfachster Weise geschieht dies dadurch, dass die Druckflüssigkeit einen ventilartig beweglich angeordneten Theil der Oberfläche sammt dem darüber befindlichen Niederschlag emporhebt und dadurch zwischen Niederschlag und Modell gelangt, oder der elektrolytische Niederschlag wird an einer offenen Stelle des Modells mittelst eines Bolzen stutzenartig verlängert, um nach Herausnahme des Bolzens das Druckrohr in den gebildeten Stutzen einführen zu können. Die Ausführung des Verfahrens wird durch nebenstehende Abbildungen erläutert. In Fig. 120 bis 123 ist *m* das mit Ventil *v* versehene Modell und *u* der elektrolytische Niederschlag; die Druckflüssigkeit wird durch das hohl ausgebildete Modell (Fig. 121) oder durch ein besonderes Druckrohr *r* (Fig. 120 und 123) eingepumpt und dadurch Ventil *v* und Niederschlag *u* von der Modelloberfläche abgehoben. Das Einpumpen der Druckflüssigkeit muss anfangs langsam geschehen, um derselben Zeit zu lassen, zwischen Niederschlag und Modelloberfläche einzudringen und dadurch die Druckfläche zu vergrössern; anderenfalls platzt der Niederschlag beim Ventil. Ein leises Krachen kündigt die vollendete Ablösung des Niederschlages an; bei grösseren Gegenständen hört man mehrere Krache, welche die Ablösung der einzelnen Theile kennzeichnen. Nach einigen weiteren Pumpenstössen erfolgt dann das Abschieben des Niederschlages vom Modell.

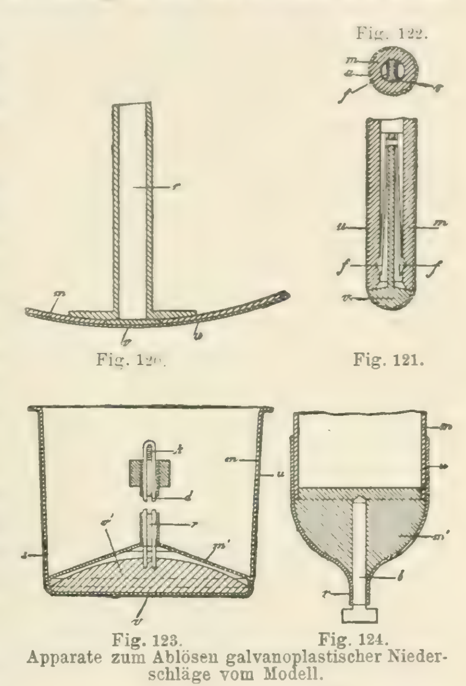


Fig. 120. Fig. 121. Fig. 122. Fig. 123. Fig. 124.
Apparate zum Ablösen galvanoplastischer Niederschläge vom Modell.

Die Ventile *v* müssen gut schliessen, um das Eindringen der Druckflüssigkeit in das Modell zu verhindern und die durch die Ventilöffnungen unterbrochene Modelloberfläche vollständig ergänzen, auch in Bezug auf die Form und die ornamentale Gestaltung des Modells. Dieselben sind zweckmässig schwach konisch auszuführen.

Kleinere Ventile (Fig. 120) halten sich durch Einfetten von selbst geschlossen; grössere müssen durch Schleiffedern *f* (Fig. 121 und 122) oder durch an einer Verstärkung v^1 des Ventiles befestigte Drahtbügel *d* nebst Vorsteckkeil *k* (Fig. 123) festgehalten werden. Die Schleiffeder *f* gleitet unter der Einwirkung der Druckflüssigkeit leicht aus ihrer Nute

heraus und giebt dadurch das Ventil *v* frei. Der Bügel *d* muss vor dem Einpumpen der Druckflüssigkeit durch Lösen des Keiles *k* frei gemacht werden, um das Herauspressen des Ventiles *v* zu ermöglichen.

Bei Gefässmodellen mit gewölbtem Boden (Fig. 120 bis 121) genügen kleine Ventile, obwohl zu kleine einen zu hohen Pumpendruck erfordern würden. Bei Gefässen mit flachem Boden (Fig. 123) müssen jedoch die Ventile nahezu die Grösse des Bodens erreichen, und demnach auch die dem Drucke entsprechende Stärke besitzen; anderenfalls würde der flache Boden sich ausbauchen und bersten, bevor sich der Niederschlag von den Metallwänden ablösen kann. Bei der Herstellung offener Rohre empfiehlt es sich daher, dieselben mit einem halbkugelförmigen Hilfsboden bezw. Ventil (Fig. 122) zu versehen, weil eine gewölbte Niederschlagsfläche besser dem zum Abschieben der Rohre erforderlichen hohen Druck zu widerstehen vermag. Die Ventile lösen sich leicht wieder vom Niederschlage ab, nöthigenfalls giebt man einige Schläge mit dem Holzhammer. Soll ein offenes Rohrende hergestellt werden, so wird der Niederschlag an diesem Ende abgeschnitten und das darin liegende Ventil herausgeschlagen.

Bei der Erzeugung kleinerer Röhren kann die das Modell bildende Röhre zugleich als Druckrohr dienen, muss aber in diesem Falle eine viel grössere Wandstärke besitzen als der Niederschlag. Bei grösseren Gegenständen ist ein besonderes Druckrohr *r* anzuwenden. Die als Modell dienende Röhre kann alsdann verhältnissmässig schwächer gehalten sein, weil kein innerer Druck vorhanden ist. Dadurch wird zugleich die Trennung und Ablösung des Niederschlages erleichtert, weil das Modell sich etwas zusammengedrückt und die Druckflüssigkeit daher leicht unter den sich ausdehnenden Niederschlag gelangen kann.

Die Druckrohre *r* (Fig. 120 und 123) werden an ihrem einen Ende mittelst Flansche (Fig. 120) oder mittelst eines falschen Gefässbodens m^1 (Fig. 123) bleibend am Modell befestigt und am anderen Ende zum Anschliessen an die Druckpumpe eingerichtet. Dieselben stehen zweckmässig in der Achse der Gefässmodelle. Bei längeren Gegenständen, bei welchen der Niederschlag nicht axial vom Modell abhebbar ist, werden mehrere Druckrohre und Ventile in entsprechenden Abständen angebracht. Durch Einpressen der Druckflüssigkeit in die einzelnen Rohre wird der Niederschlag dann successiv abgehoben.

Fig. 124 illustrirt endlich die Ablösung des elektrolytischen Niederschlages von offenen Gefässen ohne Anwendung eines Ventils. Die Modellröhre *m* ist an ihrem offenen Ende mittelst eines Hilfsstückes m^1 geschlossen, in welchem ein Bolzen *b* steckt. Nachdem sich ein genügend dicker Niederschlag auf Modellröhre *m*, Hilfsstück m^1 und Bolzen *b* gebildet, wird der letztere, dessen Kopf zweckmässig durch Ueberzug gegen den elektrolytischen Niederschlag geschützt ist, herausgezogen und der durch den Niederschlag gebildete Rohrstutzen *r* nunmehr z. B. durch Einschneiden von Gewinden an die Druckpumpe angeschlossen. Die Abschiebung des Niederschlages erfolgt auch hier wie bei der Ventileinrichtung.

Corviniello. Die Galvanoplastik stellt auch eine Reihe von Artikeln her, die eine besondere Arbeitsmethode erfordern. So erfand

v. Corvin ein Verfahren, um eingelegte Arbeiten auf galvanoplastischem Wege herzustellen; nach demselben wird von J. P. Kayser & Sohn in Krefeld gearbeitet (Langbein, Galvanische Metallniederschläge). Die Herstellung dieser eingelegten „Corviniello"-Artikel geschieht in der Weise, dass auf einer polirten Metallplatte, deren Rückseite und Rand asphaltirt ist, die Zeichnung als negativ entworfen wird, worauf die einzulegenden Dessins, Porträts etc. aus Perlmutter, Porzellan, Bernstein, Mosaik u. dergl. mit ihrer Bildseite auf den entsprechenden Stellen der Zeichnung mit Asphaltlack festgekittet werden. Die nicht leitenden Flächen der Einlagen werden nun metallisirt, während die frei gebliebenen Theile der Metallplatte schwach geölt werden, worauf die Form in das Bad gelangt. Der entstehende Kupferniederschlag umwächst festhaftend die Einlagen, so dass diese beim Loslösen von der Metallplatte in einer Ebene mit dem Kupferniederschlage erscheinen. Die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte sind sehr hübsch und erfreuen sich grosser Nachfrage.

Glas, Porzellan u. dergl., welche zum Schutze mit Kupfer überzogen werden, erhalten einen Lacküberzug und werden dann graphitirt oder metallisirt, worauf sie in das Bad gehängt werden.

Heliographie. Hieher gehört auch die von Pretsch erfundene und von Scamoni verbesserte Heliographie (G. Scamoni, Handb. d. Heliographie. Berlin. Friedländer). Dieselbe stellt von einem Stiche oder ähnlichen Objekte auf photographischem Wege ein Negativ her, welches in gewöhnlicher Weise entwickelt und mehrfach verstärkt wird, worauf davon ein positives Kollodiumbild abgezogen wird. Dieses wird nach dem Entwickeln durch Pyrogallol und Silberlösung so verstärkt, dass eine ziemlich auffällige Erhöhung des Bildes bemerkbar wird. Nun wird gut gewässert und darauf mit Sublimatlösung behandelt, bis das Bild fast weiss erscheint, worauf man es nach einander mit reinem Wasser, verdünnter Jodkaliumlösung und schwach ammoniakalischem Wasser wäscht. Nach dem Abtropfen der Platte kann man nochmals Lösungen von Platinchlorid, Goldchlorid, Eisenvitriol und Pyrogallussäure folgen lassen. Man trocknet nun langsam über der Spirituslampe, überzieht die noch etwas warme Platte mit dünnem Harzfirnisse und graphitirt. Dann umgiebt man den Rand der Platte mit Wachs und bringt die so hergestellte Form, mit Fühlern versehen, ins Kupferbad.

Elmore-Verfahren. Ein eigenartiges Verfahren zur Herstellung nahtloser Kupferröhren wird in verschiedenen Fabriken in Deutschland, England und Frankreich nach Elmore (Z. deutsch. Ing. **1894**. 79) geübt. Es dient dazu ein Rohkupfer von 94 bis 96% Feingehalt, welches in Flammöfen von 4 bis 5 t Fassung eingeschmolzen und durch Einlaufenlassen in Wasser gekörnt wird. So kommt es in ausgepichte Holzbottiche von 4 bis 7 m Länge und 1 bis 2 m Breite in solcher Menge, dass es den Boden jedes Bottichs in 20 cm hoher Schicht bedeckt, worauf es mit einer 3% Schwefelsäure haltenden Kupferlösung übergossen wird. Ein 3 cm über den Kupfergranalien in Glaslagern ruhender eiserner oder besser kupferner Cylinder, „Dorn", wird in ständige Umdrehung versetzt; die Kupfergranalien werden mit dem positiven Pole der Dynamomaschine verbunden und bilden die Anode, während der umlaufende Cylinder, mit dem negativen Pole durch Schleifbürsten, welche auf den Dornkopf gesetzt sind, verbunden, als Kathode dient.

Die Bottiche sind in langen Doppelreihen hinter einander geschaltet, so dass der Strom bei der Anode des ersten Bottichs eintritt, in den Dorn übergeht, von dort durch die Schleifbürsten zur Anode des zweiten Bottichs u. s. f., endlich zur Maschine zurückkehrt.

Zwischen je zwei Bottichreihen ist eine Welle angebracht, welche durch Riemen und Eward'sche Gelenkketten die Dorne antreibt. Zwischen den Bottichen jeder Reihe liegen gusseiserne Gleitschienen, welche so lang sind wie die Bottiche und je einen parallel zur Längsachse der Bottiche verschiebbaren Schlitten tragen. Die Schlitten werden durch eine von Kegelrädern angetriebene Schraubenspindel verschoben; die Umkehrung der Bewegungsrichtung wird durch einen selbstthätigen Mechanismus besorgt; diese Umsteuerung ist nur am äussersten Schlitten jeder Reihe angebracht, die übrigen werden durch einfache Verkuppelung mit dem ersten hin- und herbewegt.

Lange gusseiserne Arme, welche wagerecht über die Bottiche ragen und an den Schlitten festgeschraubt sind, dienen zur Befestigung und Führung eines Glättewerkzeuges. Dieses besteht aus einem prismatischen Achatstücke, welches durch elastischen Druck auf das im Entstehen begriffene, rotirende Rohr gepresst wird und in Folge der hin- und hergehenden Längsverschiebung der Schlitten, ähnlich wie das Werkzeug einer Drehbank, eine Schraubenlinie auf dem Rohre beschreibt. Die Niederschlagsschicht, welche sich bildet in der Zeit, welche der Achat zu einem Hin- und Rückgange benöthigt, besitzt eine Dicke von $^1/_{300}$ mm.

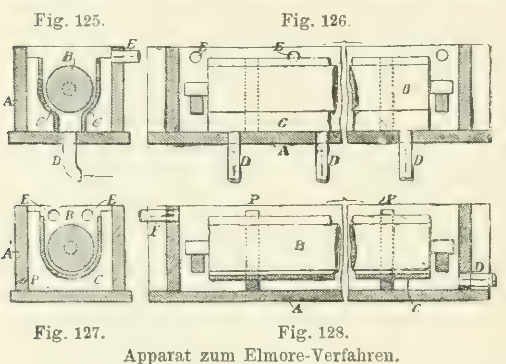


Fig. 125. Fig. 126. Fig. 127. Fig. 128.

Apparat zum Elmore-Verfahren.

Das Elmore-Verfahren gestattet die Anwendung einer Stromdichte von 600 Ampère pro Quadratmeter. Die mittlere Stromstärke in einer Reihe hinter einander geschalteter Bottiche beträgt ca. 800 Ampère und die benöthigte Spannung 40 bis 50 Volt.

Nachdem der Kupferniederschlag die gewünschte Dicke erreicht hat, wird der betreffende Bottich aus dem Stromkreise ausgeschaltet, und die Lösung in einen tiefer gelegenen Bottich abgelassen, in dem sich alle nicht in Lösung gegangenen Bestandtheile der Anode, darunter auch Silber und Gold, als Schlamm absetzen.

Neuerdings hat Elmore (Z. Elektroch. **1896**. 253) noch ein Verfahren angegeben, welches mit Benutzung des vorigen das Kupfer in so dichter Form abscheidet, dass der etwa in Gestalt eines Cylinders erhaltene Niederschlag für Rohrleitungen etc. direkt in Gebrauch genommen werden kann. Danach lagert in einem Bottich *A* (Fig. 125 bis 128) der rotirende Kern *B*, in dessen nächster Nähe die Anoden *C* angebracht werden. Weite Rohrlegungen *D* versorgen die Elektrolysirbehälter mit einem, den Elektrolyten enthaltenden, kräftigen Flüssigkeitsstrom, der so geführt wird, dass er den zwischen Kern und Anoden frei gebliebenen engen Raum während der Elektrolyse mit grosser Ge-

schwindigkeit durchströmt. Es sind zu diesem Zwecke Querwände *P* in die Behälter eingesetzt. Durch Rohrleitungen *E* fliesst die Flüssigkeit wieder ab.

Bei dieser lebhaften Flüssigkeitsströmung kann man mit sehr hohen Stromdichten arbeiten, ohne dass die Dichte des Niederschlages dadurch ungünstig beeinflusst wird.

Das Elmore-Verfahren wird angewendet in Leeds, Dives bei Le Havre und in Schladern an der Sieg. Die englische Fabrik ist auf eine Wochenproduktion von 120 t, die französische auf eine solche von 200 t und die deutsche endlich von 35 t Kupfer bemessen; die letztere hat zum Treiben ihrer Dynamos eine Wasserkraft von rund 1000 PS. zur Verfügung.

Denselben Zweck verfolgen die Verfahren von Thofern (D. R. P. 73563) und Klein (Z. Elektroch. 1. 161), auf welche verwiesen werden muss.

Abzüge aus Edelmetallen. Wie bereits erwähnt, erhält man mit Sicherheit tadellose Galvanos nur aus Kupfer; Reproduktionen aus Gold, Silber, Nickel und Eisen herzustellen, bietet mancherlei Schwierigkeiten, die noch nicht überwunden sind. Es genügt daher, zu erwähnen, dass Abzüge aus Edelmetallen die Anwendung derselben als Cyandoppelsalze erfordern und dass nur Metallformen brauchbar sind, weil alle anderen in Betracht kommenden Materialien von den Bädern angegriffen werden.

Nickelabzüge lassen sich wohl herstellen, doch wird dabei das Bild in seinen feinen Parthien meist undeutlich.

Eisenreproduktionen erfordern völlig neutrale Bäder und eine Stromdichte, bei welcher Gasentwickelung an den Kathoden völlig vermieden wird. Der Erfolg ist zweifelhaft.

Hohlspiegel. Eine kurze Erwähnung mag noch ein Verfahren von Cowper-Coles und des Reflector Syndicate zu London zur Herstellung von Hohlspiegeln (D. R. P. 89249 vom 26. Februar 1896) finden. Nach denselben werden die Formen aus Wachs, Glas, Metall etc. nach dem bei der Versilberung von Glasspiegeln gebräuchlichen Verfahren zuerst auf chemischem Wege mit einer dünnen Silberschicht überzogen. Dabei ist es nothwendig, dass die nicht aus Wachs bestehenden Formen vor der Versilberung mit Wachs behandelt werden, welches am besten in Form einer Lösung in Benzin oder dergl. angewendet wird, damit beim Verdampfen des letzteren eine dünne Wachsschicht die Formoberfläche überzieht, die nach dem Festwerden mit einem Stück Sämischleder polirt wird. Ganz besonders ist diese Behandlung bei Anwendung gläserner Formen nothwendig, da die auf der Oberfläche derselben vorhandenen kleinen Schrammen, wenn sie nicht sorgfältig bedeckt werden, sich bei wiederholter Benutzung leicht vergrössern und dann zur Bildung von gröberen Unebenheiten Veranlassung geben.

Wie die Wachsschicht wird auch der Silberniederschlag mit Sämischleder polirt; da derselbe dadurch etwas von der Form gelockert wird, so muss der Rand der Silberschicht so verstrichen werden, dass bei den nun folgenden elektrolytischen Prozessen weder Flüssigkeit noch Metall zwischen Silber und Form gerathen kann. Elektrolytisch wird nun die versilberte Form mit einem Palladiumüberzuge versehen,

worauf man auf diesem sogleich in einem zweiten Bade eine Hinterlage von Kupfer oder anderem billigem Metall niederschlägt und zwar am besten bei hoher Stromdichte, damit die Palladiumschicht so schnell wie möglich mit einer Kupferschicht bedeckt ist; dann geht man mit der Stromdichte herab. Während der Dauer der Kupferfällung erhält man die Form in drehender Bewegung, kann auch die sich bildende Kupferfläche durch Polir- oder Druckvorrichtungen glatt erhalten.

Hat die kupferne Hinterlage die gewünschte Stärke erreicht, so wird die Form mit dem Silber-Palladium-Kupferniederschlage aus dem Bade entfernt und auf 65 bis 95° erwärmt, wodurch der Spiegel von der Form ablösbar wird. Man kann denselben nun entweder erhitzen, um Silber und Palladium zu legiren oder kann das Silber durch Cyankaliumlösung entfernen. In beiden Fällen erhält man sehr glänzende Spiegel.

Anstatt das Palladium auf dem Silber und das Kupfer auf dem Palladium niederzuschlagen, kann man auch das Kupfer unmittelbar auf dem Silberüberzug, das Palladium aber oder ein anderes nicht anlaufendes Metall nach Abnahme des Spiegels von der Form auf der Silberfläche niederschlagen.

Macht man die Form aus Metall, z. B. aus Eisen mit einem Ueberzuge von aussen versilbertem Kupfer, so kann man das Palladium unmittelbar auf dieser Form niederschlagen, ohne dieselbe erst mit Silber zu überziehen; man kann aber auch das Kupfer direkt auf der mit Silberüberzug versehenen Form niederschlagen.

Als ein Ersatz für das Palladium oder das Silber bei der Herstellung der Kugelfläche kann übrigens auch Chrom dienen.

Die Verbilligung der Herstellungskosten der Reflektoren bei Anwendung dieses Verfahrens beruht hauptsächlich darin, dass die Reflektoren nicht mehr der langwierigen Polirarbeit bedürfen, sondern höchstens noch der „Handfärberei“ unterworfen werden müssen. Gleichzeitig wird eine grössere Annäherung der Spiegelfläche an die mathematische Form erreicht, als bei den bisherigen Verfahren. Schliesslich sind die neuen Spiegel bei ungleichmässiger Erwärmung auch noch weniger der Deformation unterworfen und leiden auch durch eine gröbere Behandlung nicht so leicht Schaden.

Unter Umständen kann man die Reflektoren auch hohl herstellen, so dass Kühlflüssigkeit zur Verminderung zu starker Erwärmung hindurchgeleitet werden kann oder man kann der Deformirung, welche durch Erhitzung eintritt, durch eine absichtlich ungleichmässige Wandstärke entgegenwirken.

Die Formen stellt man zweckmässig aus einer Mischung von Schwefel und Graphit her, in welcher der letztere Bestandtheil etwas im Ueberschuss ist, und zwar durch Giessen in Glasformen.

Ueber die Herstellung und Zusammensetzung der elektrolytischen Bäder wie über die elektrischen Grössen giebt die Patentschrift keine Auskunft; wohl aber werden mehrere Ausführungsarten des Verfahrens beschrieben, von denen die Erzeugung der kupfernen Hinterlage und die der Palladiumschicht wiedergegeben seien.

Unsere Abbildung Fig. 129 giebt einen Längsschnitt durch ein elektrolytisches Bad, in welchem die Bildung des Kupferniederschlags sich vollzieht, während Fig. 130 bis 132 dazu gehörige Einzelheiten

darstellen. Innerhalb des Bottichs A ist die als Kathode dienende, mit einem Rande B^1 versehene Form B abhebbar auf dem vierkantigen oberen Ende einer senkrechten, durch konische Räder von unten angetriebenen Welle b angeordnet, welche in dem Lager C ruht und durch eine Stopfbüchse D abgedichtet ist. Die Anode E hat eine gewölbte, der Form B angepasste Gestalt und kann an den Oesen e in beliebiger Form aufgehängt sein. Sie ist innen zweckmässig mit einem Gewebeüberzug, z. B. aus ungebleichter Baumwolle, ausgekleidet, damit nicht etwa kleine Theilchen von der Anode auf die Form fallen können. Während der Rotation der Form B wird eine Druckwirkung auf dem

Fig. 129.

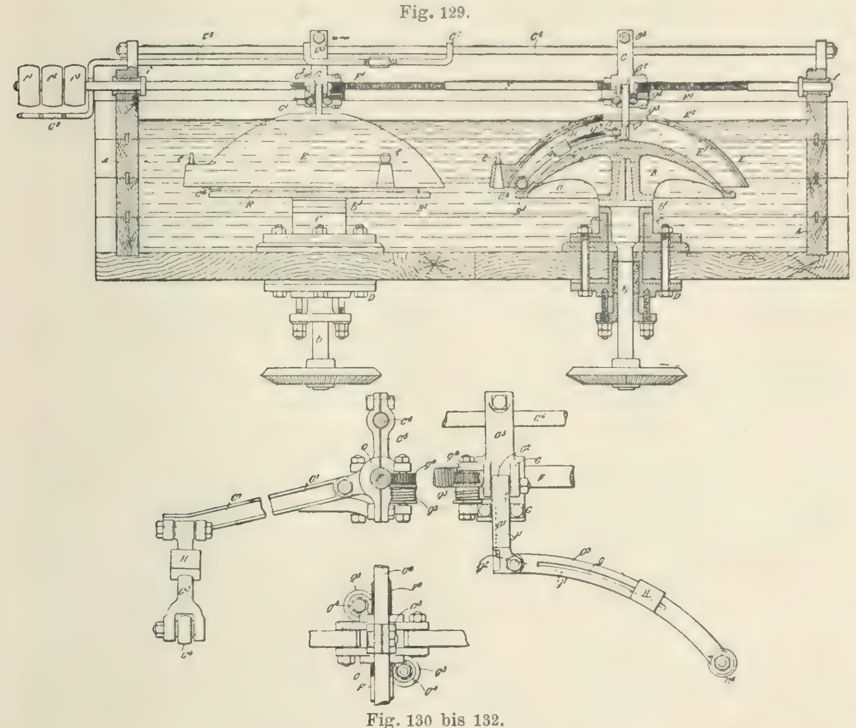


Fig. 130 bis 132.
Apparat zur Herstellung von Hohlspiegeln.

Kupferniederschlage durch eine Rolle G^4 hervorgebracht, welche mittelst eines Armes G^3 an einem Arme G^1 angelenkt ist. Letzterer sitzt abhebbar (Fig. 130) mit den Augen G^2 an einer zweitheiligen Mutter G, welche mittelst des auf der Welle F angeordneten Schraubengewindes F^1 hin- und hergeschoben wird. Die Welle F ist in Lagern f auf dem Bottich A gelagert und trägt an dem einen Ende die drei Scheiben $f^1 f^2 f^3$, von denen die mittlere lose ist, und welche durch einen gekreuzten und einen offenen Riemen getrieben werden. Die Riemengabel G^9, welche die Umstellung der beiden Riemen bewirkt, ist an einem Bügel G^7 mittelst der Stange G^8 befestigt und ebenso wie der aufwärts gerichtete Arm G^5 der Mutter G auf einer über der Welle F angeordneten festen Stange G^6 geführt.

Durch die beschriebene Anordnung wird die Drehrichtung der

Welle F periodisch selbstthätig umgekehrt, indem die durch die Schraube F^1 in der einen Richtung angetriebene Mutter G mit ihrem Arme G^5 gegen das eine Ende des Bügels G^7 stösst und denselben mitnimmt, bis das Riemenwendegetriebe zur Wirkung gelangt ist, worauf die Mutter sich in entgegengesetzter Richtung verschiebt, bis ihr Arm G^5 gegen das andere Ende des Bügels stösst und die Riemen wiederum umstellt. Der Arm G^1 nimmt an der Verschiebung der Mutter G Theil, indem er in einen Schlitz E^2 der Anode E eintritt, während sich die Rolle G^4 bis zum Scheitel der Form bewegt.

Damit die Rolle G^4 in ihrem Druck gegen den Kupferniederschlag entsprechend dem Umfange des ringförmigen Theiles des Spiegels, auf welchen sie wirkt, selbstthätig geregelt werde, ist der Arm G^3 mit einem Gewicht H belastet, welches in einem Schlitze G geführt wird und durch die in Fig. 130 bis 132 dargestellte Einrichtung eine selbstthätige Verschiebung erfährt. Der Gewindetheil F^1 der Welle F greift nämlich in ein Schraubenrad g^4 ein, welches an der Mutter G gelagert ist und auf dessen Welle eine Trommel g^3 eine Kette oder Schnur g^1, welche über Leitrollen g^2 nach einem Stifte des Gewichtes H hingeführt ist, abwechselnd auf- und abwickelt, je nachdem sich die Welle F in dem einen oder dem anderen Sinne dreht.

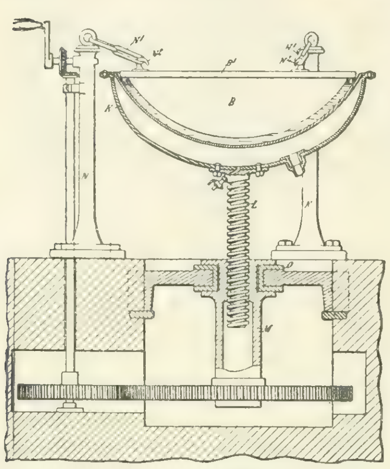


Fig. 133. Apparat zur Herstellung von Hohlspiegeln.

Fig. 133 zeigt einen Apparat, der für die Herstellung des galvanischen Niederschlages aus Palladium oder Chrom auf der Form verwendet werden kann. Die mit Dampf geheizte Pfanne K ist mit Blei oder einer anderen zur Aufnahme der Palladiumlösung geeigneten Anode ausgekleidet. Sie wird von einer Spindel L getragen, die, da sie durch das Dampfzuführungsrohr an der Drehung verhindert ist, bei der Drehung der im Gestelle O gelagerten Mutter M gehoben bezw. gesenkt wird, so dass die mittelst ihrer Haken N^2 an den an den Ständern N befestigten Ketten N^1 aufgehängte Form B durch Heben der Pfanne K in die Lösung eingetaucht und durch Senken derselben trocken gelegt werden kann. Bei dieser Einrichtung kommt man mit einer verhältnissmässig kleinen Menge des Palladiumbades aus.

Galvanostegie.

Die Galvanostegie hat, wie bereits erwähnt, die Aufgabe, Metallüberzüge auf galvanischem Wege herzustellen. Meistens handelt es sich dabei darum, anderen Metallen ein schöneres Aussehen und grössere Luftbeständigkeit zu verleihen. Die Ueberzüge müssen, um dauerhaft zu sein, fest und dicht auf dem Grundmetalle haften und dürfen nicht zu dünn sein. Unausbleiblich ist für die Erfüllung dieser Forderungen

eine völlig chemisch reine und glatte Metalloberfläche des Grundmetalles. Diese herzustellen, ist daher die erste vorbereitende Arbeit. Die Reinigung der Oberfläche des Grundmetalles geschieht auf mechanischem und auf chemischem Wege und ist je nach der Natur der zu galvanisirenden Objekte etwas verschieden. Die mechanische Behandlung geschieht, event. nachdem die grösste Schmutzkruste durch Einlegen des Gegenstandes in eine geeignete Beize aufgeweicht ist, durch Kratzen mit Bürsten aus Stahl- oder Messingdraht, entweder mit der Hand oder mit der Kratzmaschine. Im ersteren Falle haben die Kratzen die gewöhnliche Form der Scheuerbürste, im letzteren sind die Metallborsten an einem runden Hohlkörper angebracht, und es werden die zu reinigenden Gegenstände gegen diese in Rotation versetzten „Cirkularkratzbürsten“ gedrückt. Vielfach nimmt man auch, namentlich bei kleinen Gegenständen, das Sandstrahlgebläse zu Hülfe.

Das vorher erwähnte Beizen zur Entfernung der „Gusshaut“, des „Glühspans“ oder „Zunders“ ist eine chemische Reinigungsmethode und besteht in der Anwendung von verschiedenen Mineralsäuren, deren Natur und Konzentration von dem Verhalten der Metalle gegen Säuren abhängig ist. So verwendet man z. B. als Eisenbeize verdünnte Schwefelsäure (1 + 15); als „Gelbbrenne“ für Kupfer und dessen Legirungen ein Gemisch von Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlornatrium und Glanzruss u. s. w.

Die mechanische Reinigung endet in der Regel mit dem Schleifen der Waaren, wodurch dieselben eine glatte, glänzende Oberfläche bekommen. Man verwendet dazu mit Schmirgel und beleimtem Leder überzogene Holzscheiben.

Es folgt nun das Entfetten der Gegenstände, welches entweder durch Abwaschen derselben mit Benzin oder Petroläther oder durch Verseifen mit Laugen vorgenommen wird. Man verwendet heisse Natronlauge (1:10) für Kupfer, Messing, Nickel, Eisen; 10%ige Sodalösung für Blei, Zinn, Zink und Britanniametall.

Nach der Behandlung mit den Entfettungsmitteln werden die Metalle abgespült und mit einem mit Wasser angerührten, syrupösen Brei von gelöschtem Kalk und Schlämmkreide abgebürstet.

Die meisten Metalle überziehen sich im feuchten Zustande an der Luft mit einer Oxydhaut, welche von den gereinigten und entfetteten Gegenständen vor dem Einhängen in das elektrolytische Bad entfernt werden muss. Die Operation heisst „Dekapiren“ und wird durch Eintauchen in angesäuertes Wasser und darauf folgendes rasches Abspülen vollzogen. Als Dekapirflüssigkeit für Kupfer und seine Legirungen soll eine verdünnte Cyankaliumlösung empfehlenswerth sein.

Häufig werden die nunmehr fertig vorbereiteten Gegenstände durch Eintauchen in salpetersaure Quecksilberlösung mit einer dünnen Quecksilberschicht überzogen, welche als Bindeglied zwischen dem Grundmetalle und dem galvanischen Niederschlage dient. Das geschieht stets bei der Gewichtsversilberung und darauf folgender Polirung, während es bei sehr dünnen Ueberzügen unstatthaft ist.

Truchelus (D. R. P. 89146) will die mechanische und chemische Reinigung in eine Operation zusammenziehen, indem er die erforderlichen Mittel im geeigneten Verhältnisse mit einander mischt und vermittelst eines Gebläses gegen die zu ätzende Fläche schleudert, nach-

dem die Stellen, welche erhaben bleiben sollen, mit einer unangreifbaren Masse bedeckt sind. Die die Aetzung ausübenden wirksamen Körper wählt man je nach der Natur der zu behandelnden Gegenstände. Das harte Pulver ist das gleiche wie bei dem gewöhnlichen Sandstrahlgebläse, also Sand, Schmirgel, Sandstein etc. Die Auswahl der damit zu mischenden chemischen Stoffe richtet sich nach dem chemischen Verhalten der zu ätzenden Oberfläche, und zwar wählt man eine Lösung, welche auf die Oberfläche lösend bezw. zerstörend wirkt. So nimmt man z. B. Salpetersäure für Zink, Kupfer, Silber; Königswasser für Stahl, Gold, Platin; Salzsäure für Aluminium, Horn, Elfenbein, Marmor; Kalilauge für Holz; Flusssäure für Glas, Schiefer, Granit u. s. w. Das harte Pulver ritzt in dieser Anwendung nicht nur die Oberfläche, sondern es sorgt gleichzeitig dafür, dass die Stellen, auf welche das chemische Reagens eine auflösende Wirkung ausüben soll, stets rein erhalten werden, indem es die Oxyde, Niederschläge und Gasblasen, sowie allgemein die Produkte der chemischen Einwirkung mit sich fortreisst.

Die völlig gereinigten Metallgegenstände dürfen nicht mehr mit den Händen etc. in Berührung kommen, weil die befassten Stellen dadurch fettig werden, und der Niederschlag auf denselben später nicht haftet. Sie werden daher am besten schon vor der Entfettung an den Drähten befestigt, an welche sie in das Bad gehängt werden sollen. Das Einhängen selbst besorgt man dadurch, dass man die oberen Enden jener Drähte fest um die den Strom empfangende Laufstange schlägt. Die zu galvanisirenden Gegenstände stellen natürlich wiederum die Kathoden vor, welche gleichmässig von Anoden aus dem niederzuschlagenden Metalle umgeben sind. Die Beobachtung der Stromdichte als des wichtigsten Faktors für die Abscheidung der Metalle in glänzender, zusammenhängender Schicht ist natürlich sorgfältig vorzunehmen. Die Zeit, welche die zu metallisirenden Gegenstände in den Bädern zubringen müssen, richtet sich nach der Stärke der niedergeschlagenen Metallschicht und diese ergiebt sich aus der Zahl der Ampère-Stunden und dem elektrochemischen Aequivalente jedes Metalles.

Nicht immer wird das Galvanisiren in der geschilderten einfachen Art vorgenommen, dass man die Objekte in das elektrolytische Bad hängt und den Strom in bemessener Stärke hindurchschickt. Man findet auch mancherlei maschinelle Einrichtungen, welche den Prozess beschleunigen und verbilligen. Oft genug wird die erzielte Qualität darunter leiden, indessen kann man bei billigen Massenartikeln auch nicht den höchsten Massstab anlegen.

R. Heathfield und W. Stepney (D. R. P. 85840) benützen z. B. zum Versilbern und Verkupfern von Metallgegenständen eine in einem elektrolytischen Bade *T* befindliche Trommel *B* (Fig. 134). Die Anode um Trommelachse *D* besteht aus den mit der positiven Leitung verbundenen Rohren *E* und *F*, von denen das äussere durchlocht ist. Der Zwischenraum zwischen beiden Rohren wird mit kleinen Stücken desselben Metalles, welches niedergeschlagen werden soll, angefüllt. Statt dessen kann jedoch auch das äussere Rohr *F* fehlen und auf das Rohr *E* eine Anzahl von metallenen Anodenscheiben aufgesetzt werden. Die negative Stromleitung innerhalb der Trommel besteht aus Metallstangen *J*, die in der Längsrichtung der den Trommelumfang bildenden Holzleisten *A* angeordnet sind. Hiebei ist die Einrichtung getroffen, dass bei der

Drehung der Trommel stets nur die unten befindlichen Metallstangen J, auf denen die zu metallisirenden Gegenstände liegen, Strom empfangen. Die Stangen J enden in einem an der Kopfseite der Trommel gelegenen Ringraum K, der zum Theil mit Quecksilber angefüllt ist. Letzteres

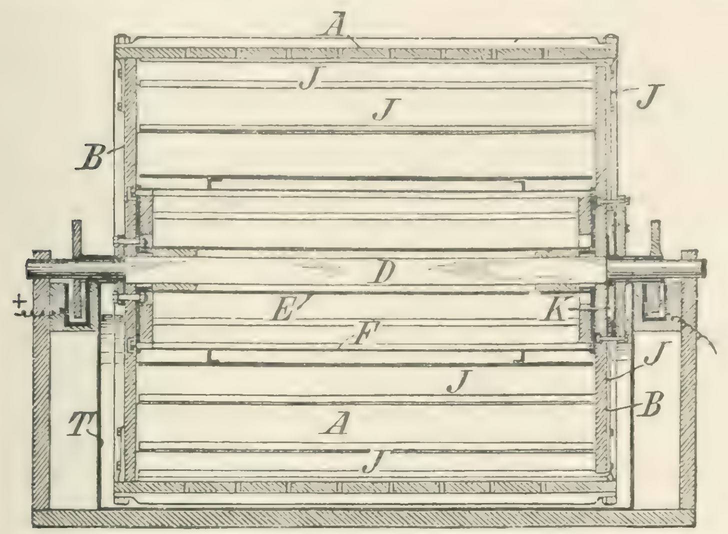


Fig. 134. Apparat zum Versilbern und Verkupfern von Heathfield und Stepney.

steht beständig mit der positiven Stromzuleitung in Verbindung und giebt den Strom an die jeweilig überdeckten Stangenenden T ab.

Ein Galvanisirverfahren von Barber (D. R. P. 85 935) soll besonders Verwendung finden, wenn eine grosse Anzahl gleichgeformter Gegenstände schnell und billig galvanisirt werden muss. Die Gegenstände D (Fig. 135) gelangen aus dem Beschickungstrichter einzeln

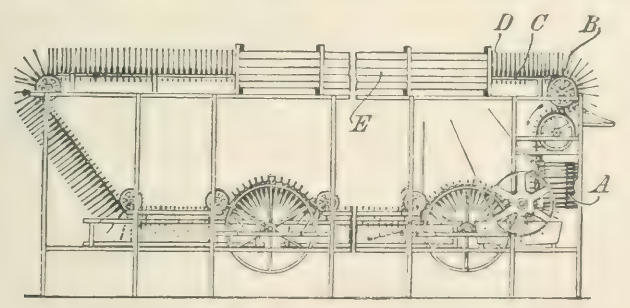


Fig. 135. Apparat von Barber für billige Massenartikel.

in die Rinne einer sich drehenden Beschickungstrommel A und werden alsdann durch Kolben, welche von einem Daumen bethätigt werden, bis zwischen die an dieser Stelle selbstthätig sich öffnenden Klemmbacken der Halter B geschoben. Die Halter sind in grösserer Zahl auf dem endlosen Transportbande C befestigt, welches letztere die eingeklemmten Gegenstände D in ununterbrochener Reihenfolge durch

Reinigungs-, Galvanisir-, Waschbäder und schliesslich durch einen Trockenraum *E* führt. Die Entnahme der nunmehr fertigen Gegenstände erfolgt gleichfalls durch selbstthätiges Oeffnen der Halterklemmbacken.

Für die Herstellung der Bäder, deren Zusammensetzung, Temperatur etc. natürlich sehr wechselnd sein kann, bedient man sich stets eines reinen, möglichst destillirten Wassers, das frei von mechanischen Verunreinigungen wie Staub u. a. sein muss, sowie reiner Chemikalien. Ueber die Durchmischung des Elektrolyten gilt dasselbe wie bei den galvanoplastischen Arbeiten.

Galvanische Kupferüberzüge werden aus sauren, neutralen und alkalischen Bädern niedergeschlagen. Welche von den Lösungen man anwendet, hängt davon ab, ob das zu überziehende Metall von verdünnter Schwefelsäure angegriffen wird oder nicht. Alkalische Bäder werden daher bei der Verkupferung von Zink, Zinn, Eisen am Platze sein. Die Zusammensetzung der sauren Bäder wird geeigneterweise dieselbe sein, wie sie in der Galvanoplastik angewendet werden. Das dort Gesagte über Stromdichte, Eigenschaften des elektrolytischen Kupfers etc. ist auch hier vollgiltig.

Als alkalisches Kupferbad werden Lösungen des Doppelsalzes Cyankupfer-Cyankalium angewandt; die Zusammensetzung des Elektrolyten findet man in verschiedenen Variationen. Ein Bad, welches in allen Fällen gute Resultate giebt, ist nach Langbein (l. c.) folgendes:

Wasser	10 l
Kryst. Natriumkarbonat . .	250 g
Natriumbisulfit	200 g
Neutrales Kupferacetat . .	200 g
Cyankalium (98 bis 99 %) .	225 g

Die Lösung muss farblos oder höchstens weingelb sein, sonst muss noch etwas Cyankalium zugefügt werden. Als Stromdichte verwendet man 0,5 Ampère pro Quadratmeter bei 3 bis 3,5 Volt.

Für kleine, im „Siebe“ zu verkupfernde Zinkgegenstände muss das Bad in der Wärme angewandt werden.

Es werden aber auch Bäder gebraucht, die ohne Cyankalium hergestellt werden und zwar besonders für Verkupferung von Zink, Guss- und Schmiedeeisen. Als Beispiel eines solchen mag das bewährte von Roseleur für Zinkwaaren angegebene aufgeführt werden. Dasselbe besteht aus:

Wasser	10 l
Weinstein (kalkfrei) . . .	190 g
Kryst. Natriumkarbonat . .	425 g
Kupfervitriol	190 g
Natronlauge von 16° Bé. .	3/4 l

Die Bäder müssen in ihrer Zusammensetzung möglichst konstant erhalten werden; sie unterstehen daher der analytischen Kontrole, nach welcher der eine oder andere durch Zersetzung während der Elektrolyse ausgeschiedene bezw. veränderte Bestandtheil in geeigneter Weise zu ergänzen ist.

Bei Massenverkupferung kleiner und billiger Artikel zieht man

dieselben auf einem Kupferdrahte auf und verhindert die Berührung der einzelnen Objekte durch Zwischenreihung von grossen Glasperlen. Ist das Aufreihen der Gegenstände auf einen Draht nicht ausführbar, so verkupfert man im Siebe, d. h. einem Steinzeug- oder mit Asphaltlack überzogenen Messingsiebe, welches an einem Kupferdrahte aufgehängt ist und in welchem unter beständigem Rütteln die Artikel mit einem dünnen Kupferüberzuge versehen werden. Die ganze Operation dauert nur wenige Minuten.

Die Verkupferung von Aluminium macht besondere Schwierigkeiten, wesentlich deshalb, weil es kaum möglich ist, eine völlig metallisch blanke Oberfläche ohne jeden Anflug von Oxyd, wie sie für das Haften des Kupferüberzuges unerlässlich ist, herzustellen. Mancherlei Verfahren, die dafür vorgeschlagen sind, haben ihren Zweck nur unvollkommen erreicht. Neuerdings scheint Margot eine brauchbare Methode gefunden zu haben (l'Electricien 1896. XII. p. 237). Er überzieht die Oberfläche des Aluminiums, nachdem dieselbe mit Kaliumkarbonatlösung gebeizt ist, durch Behandlung mit warmer Salzsäure (1 : 20) mit einer dünnen Schicht von Aluminiumchlorid, welche das Metall vor Oxydation schützt und es befähigt, beim Eintauchen in eine Kupfersulfatlösung einen dünnen Kupferüberzug anzunehmen. Nach der Behandlung mit Salzsäure wird das Aluminium mit der Vorsicht gewaschen, dass nicht aller Chlorwasserstoff verschwindet. Nach Bildung des ersten Kupferhäutchens wird das Metall aus der Kupferlösung entfernt und nunmehr sorgfältig bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Wollte man von Anfang an das präparirte Aluminium in das definitive Kupferbad bringen, so würde man eine üble Erfahrung machen. Es begünstigt nämlich die anhaftende Chlorverbindung nur die Bildung des ersten Kupferhäutchens, während es später durch Lockerung des sich niederschlagenden Kupfers und durch Zerfressen des darunter liegenden Aluminiums ungünstig wirkt. Durch das anfängliche Beizen mit Kaliumkarbonatlösung soll das Metall rauh und porös werden, was zum festen und gleichmässigen Haften des ersten Kupferniederschlags nothwendig ist. Auf diesem setzt sich dann, nach völligem Entfernen des Chloraluminiums durch Waschung der Kupferniederschlag im galvanischen Bade in gewöhnlicher Weise ab.

Leichter als Aluminium, selbst ohne vorherige Salzsäurebehandlung, lässt sich Aluminiumbronze verkupfern. Dieselbe kann mit Kaliumkarbonatlösung oder auch mit warmer, verdünnter Salpetersäure gebeizt werden.

Haben die in die Bäder gehängten Gegenstände den gewünschten Kupferüberzug erhalten, so werden sie herausgenommen und mit Kupferdrahtbürsten blank gekratzt, darauf mehrfach sehr sorgfältig gespült, um alle Badflüssigkeit, die in Poren und Vertiefungen gedrungen ist, absolut zu entfernen, dann in heisses Wasser getaucht, mit Sägespähnen trocken gerieben und in Trockenschränken scharf getrocknet. Soll der Niederschlag Hochglanz zeigen, so wird er nach dem Trocknen polirt. Um das Kupfer gegen die Einflüsse der Atmosphäre zu schützen, überzieht man es endlich noch mit einem durchsichtigen Lacke.

In den Fällen, in welchen auf das Kupfer noch ein anderes Metall niedergeschlagen werden soll, kommen die Objekte aus den Kupferbädern nach sorgfältigem Spülen sogleich oder nachdem sie einen

dünnen Quecksilberüberzug als vermittelnde Schicht erhalten haben, in das neue Metallbad.

Sollen Metalle mit Messing überzogen werden, so muss man ein kombinirtes Kupferzinkbad in Anwendung bringen. Durch Variationen in dem angewendeten Verhältnisse der beiden Metalle und der Stromdichte wird man Kupferzinklegirungen verschiedener Zusammensetzung elektrolytisch niederschlagen und demgemäss hellere und dunklere Messingtöne erzielen können. Stets den gleichen Farbenton zu treffen, hat dabei seine Schwierigkeit; unerlässlich ist dafür bei gleich zusammengesetzten Bädern stets dieselbe Stromdichte zu verwenden, denn das elektrochemische Verhalten von Kupfer und Zink ist insofern ein verschiedenes, als das Zink zu seiner Abscheidung höherer Stromdichten bedarf als das Kupfer; bei schwächeren Strömen und gleicher Oberfläche wird daher vorzugsweise letzteres niedergeschlagen werden. Dabei ergiebt sich dann ganz von selbst die Schwierigkeit, in dem Bade das festgesetzte Verhältniss von Kupfer zu Zink stets aufrecht zu erhalten. Als Anoden verwendet man Messingplatten und elektrolysirt bei gewöhnlicher Temperatur mit Strömen einer Dichte von 0,6 bis 0,7 Ampère pro Quadratmeter bei 3 bis 4 Volt.

Die Messingbäder werden sehr verschieden hergestellt; man löst z. B. ein Gemisch von Zinkkupferkarbonat oder von Cyanzinkcyankupfer in Cyankaliumlösung oder mischt Lösungen von Kupfersulfat, Zinksulfat und Kaliumcyanid zusammen u. s. w. Ein gutes Bad wird nach Langbein aus folgenden Komponenten erhalten:

Kryst. Natriumkarbonat	300 g
Natriumbisulfit pulv.	200 g
Neutral. Kupferacetat	125 g
Kryst. Chlorzink	125 g
Cyankalium 98 %	350 g
Arsentrioxyd	2 g
Wasser	10 l

Nach einer Vorschrift von Roseleur stellt man zunächst aus je 150 Gewichtstheilen Kupfersulfat und Zinksulfat und 450 Gewichtstheilen Krystallsoda ein Gemisch von Kupferzinkkarbonat dar, welches dann in Lösung gebracht wird mit einem Gemisch von 200 Gewichtstheilen Krystallsoda, 200 Gewichtstheilen Natriumbisulfitpulver, 250 Gewichtstheilen 98%igem Cyankalium und 2 Gewichtstheilen Arsentrioxyd in 10 l Wasser.

Es existiren, wie gesagt, eine grosse Anzahl von mehr oder minder guten Vorschriften für Messingbäder, doch mögen die vorstehenden beiden Proben genügen.

Die Fertigstellung der mit Messing überzogenen Gegenstände ist analog der für verkupferte Objekte.

Das Bronziren auf galvanischem Wege aus Kupfer und Zinn haltenden Bädern wird wenig geübt, weil die dafür bestehenden Vorschriften meist das nicht halten, was von ihnen versprochen wird. In der Regel ist die galvanische „Bronze" nur Messing mit höherem Kupfergehalte und dementsprechenden rötheren Farbenton.

Eine grosse Bedeutung für die Galvanostegie hat die galvanische Vernickelung in neuerer Zeit genommen, weil Nickel sich für Ge-

brauchsgegenstände wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse vortrefflich eignet. Damit der Nickelüberzug schön weiss wird, muss der Elektrolyt schwach sauer gehalten werden, wozu namentlich Citronensäure, Benzoësäure und Borsäure sich als empfehlenswerth ergeben haben. Neutrale oder gar alkalische Bäder liefern stets ein dunkleres Metall mit gelblichem Tone. Als Anoden verwendet man gewalzte und gegossene Nickelbleche von 2 bis 3 mm (für kleine Bäder) bezw. 3 bis 5 bis 10 mm (für grössere Bäder) Dicke. Dieselben werden bei flachen Gegenständen zu deren beiden Seiten, bei runden Objekten allseitig zu diesen angeordnet, und zwar im ersten Falle in einem Abstande von 10 bis 15 cm, in letzterem in etwas grösserer Entfernung von den als Kathoden im Bade befindlichen zu vernickelnden Gegenständen. Kupfer, Messing, Bronze, Neusilber etc., Eisen und Stahl werden in der Regel direkt vernickelt, während Zink, Zinn, Britanniametall und Blei gewöhnlich zuerst einen Ueberzug von Kupfer oder Messing erhalten, auf welchen dann der Nickelniederschlag kommt. Im ersteren Falle wendet man geeigneter Weise 0,6 Ampère pro Quadratdecimeter, nach vorheriger Verkupferung aber 1,2 Ampère Stromdichte bei ca. 20° C. an. Es empfiehlt sich übrigens, anfänglich einen stärkeren Strom anzuwenden, um schnell einen dünnen Nickelüberzug zu erzeugen und dann die Stromdichte zu reduziren. Gar zu dick dürfen die Nickelniederschläge nicht werden, da sie sonst abblättern und sich aufrollen. Dieses Aufrollen lässt sich vermeiden, wenn man bei höherer Temperatur, etwa 60 bis 70°, arbeitet (Förster, Z. f. Elektroch. 1897 bis 1898. 160). Man lässt die Waaren meist so lange im Bade, bis sich ein mattbläulicher Schein zeigt. Eine praktische Probe, ob der Nickelniederschlag für den täglichen Gebrauch der Objekte dick genug ist, besteht nach Fontaine darin, dass man eine vernickelte Ecke oder Kante mit kräftigem Drucke schnell über ein Stück glatt gehobelten weichen Holzes hin und her führt, bis die geriebene Stelle heiss wird; sie darf dabei nicht Schaden nehmen.

Für das Nickelbad verwendet man gewöhnlich das sogen. Nickelsalz, Nickelammonsulfat, weil die Lösung des Nickelsulfats für sich allein zu schlecht leitet und weder freie Mineralsäure noch Alkalilauge zur Verbesserung der Leitfähigkeit angewendet werden dürfen. Tritt während der Elektrolyse freie Schwefelsäure auf, so ist dieselbe durch Nickelkarbonat oder Nickeloxydulhydrat zu neutralisiren. Dagegen erweisen sich organische Säuren wie Benzoësäure und Citronensäure, ferner auch Borsäure dem Prozesse nur förderlich. Ebenso ist gegen einen Zusatz von Ammonsulfat und Ammoniumchlorid nichts einzuwenden; letzteres darf allerdings nach Langbein (l. c.) nicht bei Nickelbädern für Eisenvernickelung gebraucht werden, weil hiedurch durch Einschluss von Flüssigkeit das Eisen rostet und das Nickel blossliegt.

Die Massenvernickelung kleiner und billiger Gegenstände wird ebenso ausgeführt, wie es unter Kupfer beschrieben ist.

Als geeignete Nickelbäder empfiehlt Langbein (l. c.) z. B. folgende:

Reines Nickelammonsulfat . . .	500 g
Ammoniumsulfat	500 g
Destillirtes Wasser	10 l

Das Bad erfordert zur Zersetzung eine elektromotorische Kraft von 1,8 bis 2 Volt.

Reines Nickelammonsulfat	725 g
Ammoniumsulfat	225 g
Kryst. Citronensäure	50 g
Destillirtes Wasser	10—12 l

Das Bad erfordert eine Zersetzungsspannung von 2,0 bis 2,2 Volt. Es liefert einen in allen Parthien gleichmässigen, schön weissen, dichten und harten Ueberzug. Es ist sehr geeignet zur Vernickelung chirurgischer Instrumente, wie aller geschliffenen Eisenwaaren, ebenso für starke Vernickelung von Kupfer und seinen Legirungen.

Endlich als Beispiel für ein Borsäurenickelbad:

Reines Nickelammonsulfat	600 g
Reines Nickeloxydulkarbonat . . .	50 g
Kryst. chem. reine Borsäure . . .	300 g
Destillirtes Wasser	10—12 l

Für dunkle Nickeltöne verwendet man vortheilhaft Nickeloxydulphosphat (250 g) und Natriumpyrophosphat (750 g) in (10 bis 15 l) Wasser.

Um für die Vernickelung von Holz einen leitenden Untergrund zu erhalten, werden die Gegenstände zunächst in ein Bad getaucht, welches aus einer Lösung von 1,5 g Kautschuk und 4 g Wachs in 10 g Schwefelkohlenstoff besteht, die mit einer Lösung von 5 g Phosphor in 60 g Schwefelkohlenstoff, mit 5 g Terpentin und 4 g gepulvertem Asphalt gemischt ist. Nach dem Trocknen kommen sie dann in eine Lösung von 2 g Silbernitrat in 600 g Wasser, bis sie oberflächlich dunkle Metallfarbe zeigen. Nun werden sie mit Wasser gewaschen und gelangen in eine Lösung von 10 g Goldchlorid in 600 g Wasser, wodurch sie einen bräunlichen Farbenton annehmen. Nach dieser Vorbereitung können sie dann vernickelt werden.

Langbein empfiehlt, die Gegenstände zunächst in eine jodkaliumhaltige Lösung von Kollodium in Aether und dann bei Lichtabschluss in eine Silbernitratlösung einzutauchen, bis sie sich gelblich färben. Darauf werden sie gewaschen, einige Zeit dem Lichte ausgesetzt, elektrolytisch mit einer als Unterlage dienenden Kupferschicht überzogen und dann vernickelt. Chirurgische Gerätschaften kann man auch durch Eintauchen in eine ätherische Paraffin- oder Wachslösung und darauf folgende Bestäubung mit Graphit- oder Bronzepulver leitend machen.

Als Nickelbad empfiehlt sich eine neutral zu haltende Lösung von 50 g Nickelsulfat-Ammonsulfat und 5 g Ammonsulfat pro Liter Wasser (l'Electricien **1896. XII. 208**).

Besondere Schwierigkeiten macht die Vernickelung von Zinkblechen, weil das Nickel in zusammenhängenden Platten von einiger Dicke nur schwer zu erhalten ist. Neuere Versuche F. Förster's (l. c.) haben indessen gezeigt, dass bei Erwärmung des Elektrolyten auf 50 bis 90° C. sich festhaftende Nickelplatten von beliebiger Dicke herstellen lassen. Langbein theilt in seinem Handbuche der galvani-

schen Metallniederschläge (J. Klinkhardt, Leipzig 1895) seine Erfahrungen mit und giebt die Wege an, auf denen völlig befriedigende Resultate zu erzielen sind. Dazu ist zunächst ein sorgfältiges Polieren der Zinkbleche vorzunehmen, das in zwei Stadien ausgeführt wird. Das Vorpoliren oder Schleifen geschieht auf breiten Tuchscheiben, sogen. „Schwabbeln", die aus einzelnen Tuchlappen gebildet werden; die Tourenzahl der Schwabbel für Zinkblechpolitur variirt, je nachdem ob fein gewalzte oder rauhere Bleche geschliffen werden sollen, von 2400 bis 3000 in der Minute. Behufs Ausführung des Vorpolirens legt der Schleifer das Blech auf eine ganz glatt gehobelte Unterlage aus hartem Holze, die mit Eisenblech glatt überzogen und deren Grösse dem Formate der Bleche gleich ist, fasst die beiden Ecken der Unterlagen nebst Blech, die seinem Körper zunächst sind, mit der Hand an und übt mit dem Ballen der Hand den nöthigen Druck zum Festhalten des Blechs auf der Unterlage aus. Die untere, vom Körper entferntere Hälfte der Unterlage ruht auf den Knieen des Schleifers und mit diesen drückt er das Blech gegen die Polirscheibe. Vor Beginn des Schleifens einer Tafel Blech trägt man mittelst Pinsels einen ca. 5 cm breiten Strich Stearinöl in der Mitte des Blechs und zwar in der ganzen Richtung der Sehlinie des Schleifers auf, hält dann ein grosses Stück Wiener Kalk an den rotirenden Schwabbel, so dass letzterer sich mit Kalk imprägnirt und beginnt das Schleifen der unteren Hälfte. So wird das ganze Blech geschliffen und darauf „abgeglänzt", indem man nochmals mit Wiener Kalk trocken nachpolirt, um den schmierigen Polirschmutz zu entfernen. Es folgt nunmehr das Entfetten der Zinkbleche, vorerst auf trockenem, darauf auf nassem Wege. Zur trockenen Entfernung bedient man sich eines ganz weichen Tuchlappens, der in ganz staubfein pulverisirten und durch ein Haarsieb geschlagenen Wiener Kalk getaucht und mit gelindem Druck rechtwinklig zum Polirstrich über das Blech geführt wird. Darauf folgt die nasse Entfettung, bei welcher die Bleche mit einem nassen, weichen Tuchlappen, oder weichen sandfreien Schwamm und einem Brei aus feinst gepulvertem Wiener Kalk und Wasser abgewischt werden, worauf ein kräftiger Wasserstrahl die Bleche abspült, die sogleich in das elektrolytische Bad eingehängt werden. Jedes einzelne Nickelbad, in dem Bleche vernickelt werden sollen, wird mit dem vollen Strom einer Dynamomaschine gespeist, und man verwendet meist eine solche von 250 bis 300 Ampère bei 4 Volt Klemmenspannung. Je nach der Anzahl der Bleche, die vernickelt werden sollen, gewöhnlich 6 bis 8 von 50×50 cm, giebt man den Behältern folgende Dimensionen: 160 cm lang, 40 cm breit, 65 cm hoch oder 210 cm lang, 40 cm breit, 65 cm hoch. Die geeignetste Stromdichte ist pro Quadratdecimeter 1,2 Ampère bei 4 bis 4,5 Volt; die Bleche erhalten in 4 Minuten einen in jeder Beziehung tadellosen Niederschlag. Vortheilhaft ist es dabei, wenn man die Zinkbleche erst mit Kupfer oder Messing und dann erst mit Nickel überzieht. Die dem elektrolytischen Bade entnommenen Platten lässt man abtropfen, taucht sie in heisses Wasser, reibt sie mit Sägespähnen ab und polirt sie.

In ganz ähnlicher Weise verfährt man bei der Vernickelung von Weissblech, welches ebenfalls vorerst verkupfert wird.

Eisen- und Stahlbleche werden wie die Zinkbleche geschliffen.

aber bevor sie ins Bad kommen, in Schwefelsäure (1 : 25) getaucht und dann abgespült. Eine Vorverkupferung fällt fort.

In Druckereien, welche grosse Auflagen drucken, haben sich die vernickelten Druckplatten (Stereotypen, Clichés) neuerdings besser bewährt als die verstählten. Als Bad eignet sich dafür das Borsäurebad vortrefflich, da es Nickel von grosser Härte liefert. Langbein (l. c.) zieht aber die „Hartvernickelung“ vor, worunter er einen Ueberzug aus Nickel-Kobaltlegirung versteht, dessen grösste Härte bei einem Kobaltgehalte von 25 bis 30 % erzielt wird. Sein bestes Bad ist zusammengesetzt aus:

Nickelammonsulfat .	600 g
Kobaltammonsulfat .	150 g
Krystallisirte Borsäure	300 g
Wasser	15 l

Die Arbeit ist im Grossen und Ganzen dieselbe wie bei der Vernickelung. Die fertigen Platten werden in Wasser gespült, in heisses Wasser getaucht und in Sägespähnen getrocknet, worauf man die vernickelte Druckfläche noch mit einer Bürste und feiner Schlämmkreide überbürsten kann.

Ganz hervorragend geeignet ist der Nickelüberzug für die Kupferplatten zum Buntdrucke, da dieselben dann von Zinnober nicht angegriffen werden.

Erwähnt sei schliesslich noch, dass man aus geeigneten Bädern auch Legirungen von Nickel mit Kupfer und Zinn bezw. Zink niederschlagen und so alle Töne von Kupferroth bis Gold erzielen kann.

Zum Ueberziehen werthvoller Kupferstiche für den Druck wird häufig Kobalt angewendet, welches aus Bädern analoger Zusammensetzung wie das Nickel gefällt wird.

Galvanische Silberüberzüge. Zur Versilberung von Metallen wird wohl ausschliesslich das Cyansilberbad, d. h. eine Lösung von Cyansilber in überschüssigem Cyankalium angewendet. Man nimmt z. B. auf 10 l destillirtes Wasser je 250 g 98 %iges Kaliumcyanid und Feinsilber (als Cyansilber) für starke galvanische Versilberung (Versilberung nach Gewicht) oder 180 bis 200 g 98 %iges Kaliumcyanid und 100 g Feinsilber (als Silbernitrat) für gewöhnliche Versilberung. Als Anoden dienen Silberbleche. Als mittlere Stromdichte verwendet man bei 0,5 bis 0,75 Volt 0,25 bis 0,35 Ampère pro Quadratdecimeter.

Das gelöste Cyankalium erleidet theils durch die Einwirkung der Luft, theils durch den Strom Veränderungen, welche naturgemäss in der Zusammensetzung des Bades zum Ausdrucke kommen; es entstehen so Kalihydrat, Kaliumkarbonat, Kaliumformiat etc. Nur das letztere befördert in Folge seiner reduzirenden Eigenschaften den Silberabscheidungsprozess, so dass man zu neuen Silberbädern wohl einen Zusatz von ameisensaurem Kalium macht. Die Alkalien und Alkalikarbonate müssen aber aus dem Bade entfernt werden; die ersteren gehen bald in Karbonate über und werden dann am geeignetsten durch Calcium- oder Baryumcyanid ausgefällt und beseitigt. Eine weitere Folge der Zersetzung des Cyankaliums ist die, dass nicht in demselben Maasse, in welchem Silber aus der Lösung niedergeschlagen wird, solches von den Anoden in Lösung geht; dieselbe wird also silberärmer und muss durch

Zusatz von Silbersalz auf der richtigen Konzentration erhalten werden. Die Bäder unterliegen demgemäss der analytischen Kontrole und müssen nach derselben in ihrer Zusammensetzung regulirt werden.

Die Ausführung der Versilberung vollzieht sich an den in gewöhnlicher Weise vorbereiteten Waaren in der üblichen Weise; nur werden Kupfer, Messing und überhaupt alle Kupferlegirungen mit einem vermittelnden Quecksilberüberzuge versehen, während Eisen, Stahl, Nickel, Zinn, Blei, Britanniametall erst verkupfert werden, ehe sie den Quecksilberüberzug erhalten. Die Quecksilberbeize, „Quickbeize", besteht aus einer 1%igen Lösung von Quecksilbernitrat; Langbein (a. a. O.) zieht eine Lösung von 20 bis 25 g Cyanquecksilberkalium und 25 g 99%iges Cyankalium in 1 l Wasser vor. Für die gewöhnliche Versilberung werden diese Lösungen mit der 10- bis 5fachen Menge Wasser verdünnt.

Bei der Gewichtsversilberung werden die Waaren vor dem Einhängen ins Bad tarirt und ihre Gewichtszunahme ab und zu festgestellt; es sind dafür besondere Waagen im Gebrauch; es lässt sich aber aus dem elektrochemischen Aequivalente des Silbers und der Ampèrestundenzahl auch die Menge des niedergeschlagenen Silbers jederzeit berechnen.

Sollen einzelne Theile der Objekte dem Versilberungsprozesse entzogen werden, so erhalten sie einen nicht leitenden Lacküberzug.

Die versilberten Waaren zeigen oftmals einen gelben Ton bezw. werden an der Luft bald gelb; das lässt sich durch verschiedene Kunstgriffe vermeiden; z. B. bleiben die Objekte nach Stromunterbrechung noch für kurze Zeit im Bade, oder der Strom wird für einige Sekunden umgekehrt, so dass die versilberten Gegenstände die Anoden bilden u. s. w. Endlich ist noch zu erwähnen, dass ein geringer Zusatz gewisser organischer Substanzen den Silberüberzug besonders schön glänzend und festhaftend macht.

Der galvanischen Versilberung schliesst sich aufs engste die Vergoldung an, die entweder in kalten (grosse Gegenstände) oder in warmen Bädern ausgeführt wird. Diese enthalten im Liter 3 g bezw. 1 g Gold und 10 g bezw. 5 g reines Cyankalium und verhalten sich bei der Elektrolyse genau wie die entsprechenden Silberbäder. Als Anoden verwendet man Gold- oder auch Platinbleche; im letzteren Falle ist natürlich das sämmtliche elektrolytisch ausgefällte Gold durch entsprechende Zusätze zu ergänzen. Die geeignetste Stromdichte ist 0,2 bis 0,25 Ampère pro Quadratdecimeter. Ein „Verquicken" vor der Vergoldung ist überflüssig.

Durch Variationen der Stromdichte, sowie durch gewisse Zusätze zu den Bädern kann man das Gold in verschiedenen Tönungen niederschlagen; so bewirkt Zusatz von etwas Cyansilber-Cyankalium einen hellen, grünlichen Ton, die sogen. „Grünvergoldung"; Cyankupfer-Cyankalium liefert feuriges Rothgold u. s. w. Für Mattvergoldung empfiehlt es sich, die Gegenstände vor der Vergoldung mittelst des Sandstrahlgebläses zu mattiren.

Zur galvanischen Verzinnung empfiehlt Roseleur ein Bad aus:

Krystallisirtem Natriumpyrophosphat	100 g
Zinnsalz	10 g
Wasser	10 l

welches während der Elektrolyse durch eine konzentrirte Lösung von Zinnchlorür und Natriumpyrophosphat konstant erhalten wird. Als Anoden dienen Zinnbleche von grosser Oberfläche. Die Stromspannung soll 2 bis 3 Volt, die Temperatur nicht unter 20° C. betragen.

Zink-, Kupfer- und Messinggegenstände werden direkt, Eisen- und Stahlartikel nach vorheriger Verkupferung verzinnt.

Zum Drucke bestimmte Kupferdruckplatten werden verstählt, indem man ihnen einen dünnen Eisenüberzug giebt, der das Bild gar nicht verändert, vermöge seiner Härte aber die Platte bei den Abzügen schont. Ein geeignetes Bad besteht z. B. aus:

Reinem Ferrosulfat . .	260 g
Ammoniumchlorid . .	120 g
Destillirtem Wasser .	10 l

Als Anoden dienen Eisenplatten. Die geeignetste Stromspannung liegt zwischen 1,0 bis 1,25 Volt zu Anfang und wird nach Bildung einer Deckschicht auf 0,75 bis 1 Volt herabgesetzt. Die Entfernung der Anoden beträgt 10 bis 12 cm.

Die galvanische Verzinkung hatte bislang mit der Schwierigkeit zu kämpfen, blanke, gleichmässige Niederschläge zu erhalten. Cowper-Coles ist es neuerdings gelungen, ein Verfahren zum Verzinken, besonders von Eisen, zu finden, welches bereits in einer Anzahl von Fabriken zur Zufriedenheit arbeitet (J. Soc. Chem. Ind. 1896. 414). Zur Vorbereitung der eisernen Gegenstände empfiehlt es sich, sie mit dem Sandstrahlgebläse zu reinigen, da das Zink auf gebeizten Flächen weniger gut haftet. Das elektrolytische Bad besteht aus

1,132	kg	krystall. Zinksulfat
0,141	„	Ferrosulfat
4,543	„	Wasser.

Das bis zu einer Stärke von 400 bis 420 g per qm Eisenfläche niedergeschlagene Zink, das tadellos glänzend ist, haftet sehr fest. Die Kosten des Verfahrens belaufen sich je nach der Art der galvanisirten Gegenstände und der Dicke des Zinkniederschlages auf 20 bis 60 M. per Tonne Eisen.

Galvanische Ueberzüge von Blei, Wismuth, Antimon, Arsen, sowie von Metallen der Platingruppe werden, meist wegen der Unsicherheit der Resultate, nur wenig angewandt und bedürfen daher keiner besonderen Besprechung.

Ahrens.

Elektrochemie.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Es ist eine altbekannte Thatsache, dass Wasser, welches durch Säuren, Alkalien oder Salze eine erhöhte Leitfähigkeit erhalten hat, durch den elektrischen Strom in seine Elementarbestandtheile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Diese Reaktion ist in neuerer Zeit auch in grossem Maassstabe ausgeführt worden, und es mag über einige Apparate, welche dabei benutzt werden sollen, hier berichtet werden.

Die Verwendbarkeit des Sauerstoffs ist ja eine mannigfache; der Wasserstoff dient zum Füllen von Luftballons und das Gemisch beider Gase, das Knallgas, findet in Platinschmelzen und ähnlichen Anstalten seine Verwerthung.

Dmitri Latchinoff in St. Petersburg arbeitet seit 1888 an einer guten Darstellungsmethode zur Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff auf elektrolytischem Wege. Seine Zellen bestehen aus irgend einem nicht leitenden Stoffe wie Thon, Glas, Porzellan (D. R. P. 51998) und werden entweder mit Schwefelsäure von 10 bis 15% oder mit 10%iger Natronlauge so weit gefüllt, dass die Elektroden davon bedeckt sind. Im ersteren Falle verwendet er zwei Kohlekathoden und eine dazwischen gehängte Bleianode; im zweiten Falle bestehen die drei Platten aus Eisenblech und haben entweder glatte Seiten oder sind mit vertikalen Riffen versehen, in denen die Gasbläschen leicht in die Höhe steigen; an Stelle von Blech verwendet man in gewissen Fällen vortheilhaft Drahtgaze. Besser ist die neuere Konstruktion (Z. Elektrot. **1894**. 338. 364. 382), bei welcher eine auf isolirenden Füssen ruhende Metallzelle — ein viereckiger Kasten aus Guss- oder Schmiedeeisen — angewendet wird, die gleichzeitig als Kathode fungirt. An einer Seite der Batterie befindet sich eine Nase, in welcher der Wasserstand beobachtet werden und durch welche ein Nachfüllen von Wasser bezw. Natronlösung stattfinden kann. Das ist nothwendig, um die Konzentration zu erhalten, die mittelst Aräometers kontrolirt wird. Zur Sammlung der Gase ist der obere Theil der Zersetzungswanne mit einer Glocke bedeckt, die in drei Theile getheilt ist und deren Ränder in die Flüssigkeit eintauchen. Um eine Verunreinigung der Gase zu verhüten, werden Ebonitrahmen, die mit einem Asbestgewebe überzogen sind, eingehängt.

Bei der erwähnten neueren Konstruktion dient 10 bis 15%ige, möglichst karbonatfreie Natronlauge als Elektrolyt. Als Anode wird ein Eisenblech verwendet, welches von einem mit ihm verbundenen Kasten umgeben ist, der oben und unten aus zwei Ebonitrahmen, die an Ebonitstäbe angeordnet sind, besteht. Diese letzteren sind von aussen mit Pergamentpapier umwickelt, so dass ein dicht geschlossener Kasten entsteht, der nur oben offen ist, so dass allein Sauerstoff in die innere Kammer der Glocke gelangen kann. Am oberen Theile der Anode ist ein biegsamer Leitungsdraht angelöthet, der durch die Nase hindurchgeht, die zur Isolirung dick lackirt oder mit Kautschuk gefüttert sein muss. Die zum Auffangen der Gase bestimmte Glocke ist in zwei Theile getheilt, einen inneren und einen äusseren mit je einem Ableitungsrohre; die Glocke ist von der Wanne nicht isolirt, daher muss der untere Theil der inneren Kammer bis zur Flüssigkeitsoberfläche mit Ebonit oder Schiefer belegt sein, damit sich nicht an den inneren Wandungen auch Wasserstoff entwickelt, welcher den Sauerstoff verunreinigen würde.

Die Grösse der Wanne entspricht der aufgewendeten Stromstärke. Für 300 Ampère soll man eine Anode von 90 cm Höhe und 50 cm Breite nehmen, also eine Fläche von 2×45 qdm. In diesem Falle müssen die inneren Dimensionen der Wanne sein $50 \times 100 \times 11 = 60$ l.

Latchinoff's Anordnung ist mehrfach von anderen Seiten mit geringen Abänderungen wiederholt worden.

Eine ganz andere Bauart zeigt der Apparat von Bell (Engl. P. 78146 [Fig. 136]). Auf der Unterlage *p* stehen konzentrisch zu einander zwei schmiedeeiserne Hohlkörper c und c_1 von beliebig geformtem, hier cylindrisch angenommenem Querschnitte. Der äussere derselben ist durch die nicht leitende Fassung *f* vom inneren isolirt und oben durch den hermetisch schliessenden Deckel *d* abgedeckt, durch dessen Mitte von oben ein trichterförmiges Gefäss *g* mündet, in das von unten ein konisches Rohr *r* aufsteigt. In der Mitte zwischen den Hohlkörpern hängt das Asbestgewebe *s*, welches in seiner Längsrichtung von oben nach unten mit kapillaren Stofffasern, Leinen, Baumwolle etc. durchzogen ist. Das untere Ende des Asbestmantels wird an die isolirende, den inneren Hohlkörper umschliessende Hartgummifassung angebunden, während das obere Ende über das Rohr *r* gestülpt ist. Das Gefäss *g* ist oben mit einer hermetisch schliessenden Platte bedeckt, in deren Mitte ein durch eine Stopfbüchse (in der Zeichnung durch Kautschukring dargestellt) abgedichtetes, nach unten sich erweiterndes Rohr *t* eingesetzt ist, das bis nahe zum oberen Rande des Hohlkörpers *c* hinabreicht. Der äussere Hohlkörper c_1 ist oben mit einer Düse *D* versehen, über deren Ende ein Kautschukrohr geschoben werden kann, wie über das obere Ende von *t*; weiter umfasst ihn auf der äusseren Fläche oben ein kupfernes Band *b*, dessen Verlängerung mit dem einen Theile der Stromleitung verbunden wird, während der andere Zweig derselben an den Kupferstreifen *a* anschliesst und durch diesen, sowie durch die Platte *p* mit dem inneren Hohlkörper *c* in leitende Verbindung gebracht wird. Die beiden Hohlräume h und h_1 werden mit zerstückeltem Flusseisen oder irgend einem fein zertheilten, guten Leiter etwa bis zur Höhe *n* ausgefüllt, welcher die Eigenschaft besitzt, durch den Elektrolyten nicht angegriffen zu werden. Durch diese Auffüllung

werden c und c_1 mit dem dazwischen hängenden Mantel s leitend verbunden.

Die beiden Hohlkörper einschliesslich Auffüllungen stellen die Anode und Kathode vor.

Man kann auch, statt h und h_1 mit leitendem Materiale in feiner Vertheilung zu füllen, den Asbestmantel zwischen zwei enge Stahldrahtwindungen, die mit der Stromleitung in Verbindung stehen, einklemmen. In diesem Falle ist der innere Hohlkörper c überflüssig und der äussere c_1 dient nur noch als Gefässwand des Zersetzungsapparates.

Fig. 136. Wasserzersetzungsapparat von Bell.

Die direkte Berührung von Kathode und Anode mit dem Asbestmantel läst sich durch die verschiedensten Konstruktionen erreichen, welche alle den sich entwickelnden Gasen freien Abzug gewähren müssen.

Durch den mit g syphonartig verbundenen Trichter i wird der Elektrolyt — eine 15 %ige Natronlauge — so lange eingegossen, bis derselbe über den Rand von r tritt und, den Asbestmantel befeuchtend, an diesem herab in das Innere des Apparates rieselt. Nach Durchfeuchtung des Asbestes saugt dieser durch Kapillarwirkung aus dem Gefässe gg die Flüssigkeit gleichmässig nach: die nicht zersetzte überschüssig zugesetzte Flüssigkeit steigt durch das seitliche, mit dem Innern des Apparates syphonartig verbundene gläserne Rohr h in die Höhe, schliesst den Zersetzungsraum nach aussen ab und gestattet dabei gleichzeitig die Beobachtung des Zersetzungsvorganges. Durch Regulirung des Flüssigkeitsstandes im Gefässe gg kann man die der Zersetzung des Elektrolytes entsprechende Berieselung des Asbestmantels erzielen. Die Konzentration der Natronlauge wird konstant erhalten.



Fig. 136a. Fig. 136b.
Zum Wasserzersetzungsapparat von Bell.

Ob diese Apparate sich in der Praxis bewährt haben, ist nicht

bekannt. Erprobt und in jeder Beziehung empfehlenswerth ist der in Hanau arbeitende Zersetzungsapparat der Elektricitätsgesellschaft vorm. Schuckert & Cie. Derselbe ist aus Eisen und Hartgummi unter Benutzung unporöser Scheidewände hergestellt und so gebaut, dass jede einzelne 50 bis 60 Liter fassende Zelle mit der Elektrode ein bequem aushebbares Ganzes bildet; ausserdem kann jede Elektrode und die dazu gehörige Vorrichtung zum Auffangen des Gases ohne Störung des Betriebs des Apparates ausgewechselt werden. Zur Elektrolyse gelangt Natronlauge, die durch beim Stromdurchgange erzeugte Wärme auf 60° gehalten wird. Ausser dem täglichen Nachfüllen von Wasser bezw. mitgerissener Lauge erfordern die Apparate fast gar keine Wartung und Bedienung (R. Hammerschmidt und Joh. Hess, Chem. Z. 1898. 22. 123). Sie sind für eine normale Stromstärke von 200 Ampère bei 2,7 bis 2,8 Volt gebaut. Zur Erzeugung von 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff pro 24 Stunden sind 60 Kilowatt oder rund 90 effektive PS. erforderlich. Die Kosten betragen:

I. Anlagekosten:

Dampfmaschinenanlage, betriebsfertig, montirt . .	M. 25000
Dynamo- und Bäderanlage	„ 48000
Gebäudeanlage	„ 12000
Summa	M. 85000

II. Tägliche Betriebskosten:

Kohlen für den Betrieb der Dampfmaschinen	M. 54
Oel-, Putz-, Schmiermaterial	„ 9
Löhne	„ 18
Reparaturen und Erneuerungen	„ 6
Amortisation der Anlagekosten	„ 14
10%ige Verzinsung der Anlage	„ 29
Demnach Herstellungspreis von 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff	M. 130

Für eine kleinere Produktion kosten bei vorhandenen Baulichkeiten und im Anschluss an eine bestehende Kraftanlage 1 cbm Sauerstoff und 2 cbm Wasserstoff was folgt:

22 Pferdekraftstunden, beispielsweise zu 4 Pf. .	M. 0,88
Amortisation	„ 0,20
Reparaturen und Erneuerungen	„ 0,10
Wartung der Anlage etc.	„ 0,15
Demnach	M. 1,33

Dazu kommt noch die Verzinsung der Anlagekosten.

Die elektrolytische Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff ist billiger als wenn man die Gase im komprimirten Zustande kauft; sie ist sogar dann noch erheblich wohlfeiler als die chemische Darstellung, wenn nur der Wasserstoff gewonnen wird; denn dieser kostet, elektrolytisch hergestellt, 0,65 bis 0,80 Mark pro cbm, wenn wir die 10%ige Verzinsung der Anlagekosten zu obiger Aufrechnung zuzählen. Dagegen kostet die chemische Herstellung:

3 kg Zink à 0,40 M.	M. 1,20
6 „ konz. Schwefelsäure à 0,15 M. . .	„ 0,90
	M. 2,10

Schliesslich sei noch ein Apparat von **Siemens** und **Obach** zur Darstellung von Knallgas erwähnt (Engl. P. 11973 [Fig. 137]). In dem gusseisernen Gefässe *a*, das mit einem schlechten Wärmeleiter umgeben ist, steht auf einem Porzellanuntersatze *k* die Anode *f*, welche als Cylinder aus Eisen verwendet wird, der mit Eisenstäben *ee* zur Stromzuleitung versehen ist. Die Kathode bildet ein zweiter Eisencylinder *g*, der durch *ii* mit dem negativen Pole verbunden ist und zur Isolirung auf Erhöhungen *rr* steht. Zwischen beiden Elektroden befindet sich ein Cylinder aus Metallgewebe, der an der Haube *c* befestigt ist und zur Trennung der Gase dient; er wird unten durch die Thonplatte *k* in seiner Stellung gehalten. Als Elektrolyt dient wässerige Aetzalkalilösung. Sauerstoff und Wasserstoff entweichen durch m_1 bezw. n_1, während durch *o* das verbrauchte Wasser ergänzt wird. Rohr *p* zeigt den Wasserstand an, welcher nicht unter den unteren Rand von *c* sinken darf; Hahn *q* besorgt die Entleerung des Gefässes. Der ganze Apparat steht auf isolirenden Porzellanfüssen. Grosse Dauerhaftigkeit und geringer innerer Widerstand werden als die Hauptvorzüge des Apparates gerühmt.

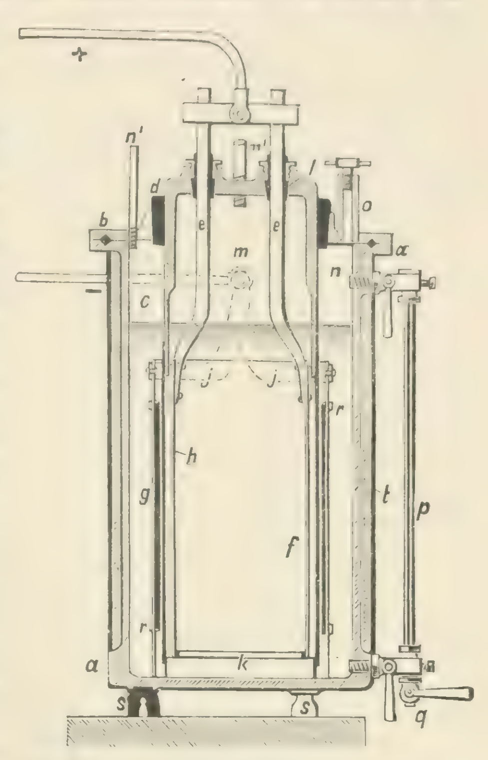


Fig. 137. Wasserzersetzungsapparat von Siemens und Obach.

Ozon O_3.

Neben den Hypochloritlösungen wird neuerdings auch Ozon häufiger zum Bleichen verwendet; das bereits 1886 von **Hermite** vorgeschlagene Verfahren (D. R. P. 39390) zum Bleichen vegetabilischer und animalischer Stoffe, welches in einem Bade von Alkalihydrat- oder Sulfat mit Platin- oder Kohleanoden und Quecksilberkathoden Ozon und Wasserstoff erzeugen wollte, welche dann in stat. nasc. auf Gewebe aller Art bleichend wirken sollte, hat sich wohl nie bewährt. Die heute üblichen Verfahren sehen auch von der Ozonerzeugung auf elektrolytischem — und ebenso auf chemischem — Wege ab und erzeugen das Ozon allein durch Einwirkung der dunkeln Entladung auf Luft oder Sauerstoff, die trocken und staubfrei sein müssen. Da man hochgespannter Ströme bedarf, so arbeitet man stets mit Sekundärströmen, wie sie der Ruhmkorff z. B. liefert. Als Betriebsstrom wird meist Wechselstrom verwendet, seltener unterbrochener Gleichstrom; so benützt das neue **Siemens**'sche Verfahren (**Fröhlich**, Elektrot. Z. **1891**. 340)

zur raschen und regelmässigen Unterbrechung des Gleichstroms einen rotirenden Kommutator, welcher entweder auf die Achse des den primären Strom liefernden Dynamos direkt aufgesetzt ist oder von einem kleinen Elektromotor bewegt wird. In diesem Falle wächst der Widerstand der Selbstinduktion so, dass man bedeutend höhere Spannungen im primären Stromkreise anwenden kann, was die Benutzung grosser Ozonapparate ermöglicht.

Die Apparate zur Ozondarstellung, die „Ozonisatoren", haben entweder eine oder zwei dielektrische Schichten; das Dielektrikum besteht meistens aus Glas, doch steht nichts entgegen, auch andere Nichtleiter anzuwenden.

H. Tindal (D. R. P. 80946. 83298. 83299) hat vorgeschlagen, für Ozonisirapparate, welche mit dunkeln Entladungen arbeiten, hohe Flüssigkeitssäulen anzuwenden und dieselben zwischen dem einen Pole des Ozonisators und dem Transformator für die hochgespannten Ströme einzuschalten. Die Wahl der Höhe der Flüssigkeitssäule wird dabei abhängig sein von dem spezifischen Widerstande der Flüssigkeit selbst und dem zwischen Transformator und Pol anzuordnenden Widerstande, der seinerseits zwecks Vermeidung von Funkenbildung oder Erzeugung eines Durchladungsfeldes wiederum abhängig ist von der Entfernung der Pole und der anzuwendenden hohen Spannung. Neben der Höhe der Flüssigkeitssäule kann man auch den Querschnitt allen diesen Beeinflussungsfaktoren und auch der den Widerstand und das zugehörige Entladungsfeld durchfliessenden Stromstärke anpassen. Um den Querschnitt zu regeln, kann man auch mehr als eine dieser dann parallel geschalteten Flüssigkeitssäulen anordnen oder, um die Höhe der Flüssigkeitssäule zu regeln, mehr als eine dieser dann hinter einander folgenden Flüssigkeitssäulen ,oder weiteren Glasröhren anwenden. Es werden dann die im ersten Apparate den Durchladungen ausgesetzten und hiebei erwärmten Gase abgekühlt, bevor sie in den zweiten Apparat gelangen. In diesem tritt eine weitere Konzentration ein, worauf die Gase wieder gekühlt und dann in einen dritten zweckentsprechenden Apparat geschickt werden u. s. f.

Dies Verfahren ist zu unterscheiden von dem der Kühlung der Pole in den einzelnen Apparaten selbst, denn diese Polkühlung hat sich in manchen Gasdurchladungsapparaten, vor allem in den mit dielektrischen Zwischenschichten, als nothwendig erwiesen, weil die dielektrischen Schichten bei grösserer Erwärmung entweder von selbst springen oder durch den hochgespannten Strom zerstört werden. Die Polkühlung sucht die auf die Pole übertragene oder in ihnen selbst auftretende Wärme zu vernichten; die Gase selbst werden aber auch erwärmt, und es tritt bei gewissen Temperaturen eine weitere Konzentration an Ozon überhaupt nicht mehr ein, so dass dann alle Energie der Durchladungen sich in freie Wärme umsetzt. Deshalb ist es, um eine möglichst grosse Konzentration zu erreichen, nothwendig, die Gase jedesmal nach vollzogener Reaktion abzukühlen, bevor sie in einem folgenden Apparate weiteren Durchladungen ausgesetzt werden.

Es sind eine grosse Anzahl von Ozonisatoren konstruirt worden, doch müssen wir uns mit wenigen Beispielen begnügen.

Der erste Apparat, welcher die dunkle elektrische Entladung zur Ozondarstellung benutzte, stammt von Werner von Siemens (Pogg.

Ann. Phys. Chem. 1857). Er besteht aus zwei konzentrischen Röhren (Fig. 138), von denen die äussere *A* an der inneren *J* oben angeschmolzen ist und ein Rohr zum Zuleiten des Sauerstoffs oder der Luft und ein anderes zum Ableiten des ozonisirten Gases besitzt. Die engere Röhre ist innen, die weite aussen mit Stanniol *St* belegt, und die Belegungen sind mit je einem Pole des Induktionsapparates verbunden.

Bei einer neueren Konstruktion ist über das innere Metallrohr *J* (Fig. 139) die dielektrische Schicht aus Glas mit der äusseren Belegung *A* gestülpt. Im Metallrohre zirkulirt Kühlwasser; der zu ozonisirende Sauerstoff strömt durch Oeffnungen in den zwischen Metall-

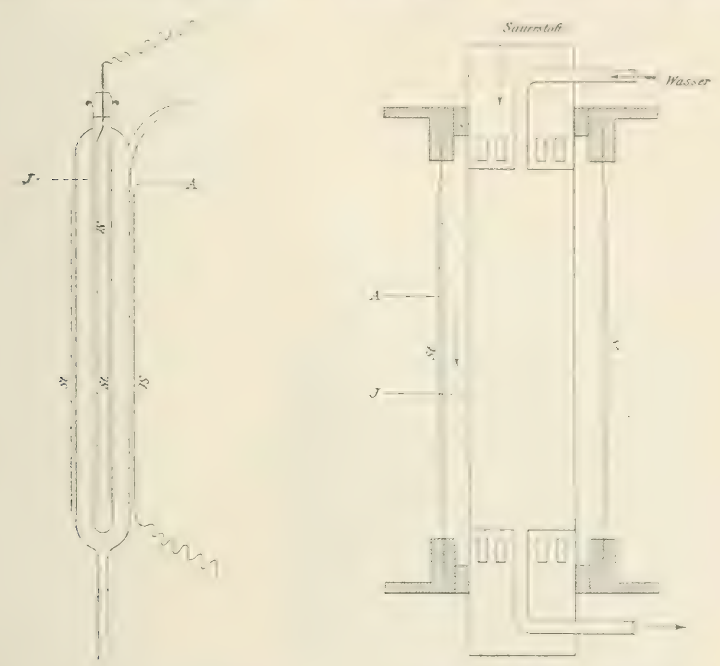


Fig. 138. Ozonröhre von Siemens. Fig. 139. Ozonapparat von Siemens.

röhre und Dielektrikum befindlichen Raum. Mehrere solcher Röhren sind gewöhnlich zu einem sogen. „Rohrgitter" vereinigt. Bei grösseren Apparaten besteht das Dielektrikum aus einzelnen Theilen, welche um das Metallrohr herum angebracht sind. Jeder einzelne Theil hat seine besondere Belegung, die in einfacher oder in Kaskadenschaltung mit einander verbunden werden können; im letzteren Falle kann man die inneren Metallröhren ohne Schaden zur Erde ableiten.

Die Ozonglimmerröhre von Siemens (Elektrot. Z. 1891. 340) besteht im Wesentlichen aus einem mit Glimmer überzogenen Metallrohre, über welches ein aus Glimmer zusammengesetztes und aussen mit einem Metallbelag versehenes Rohr gestülpt werden kann; zwischen beiden Röhren wird die zu ozonisirende Luft hindurchgeführt, wobei das Metallrohr und der äussere Metallbelag an die Stromquelle gelegt werden. Der Apparat verbraucht die geringste elektrische Energie, ver-

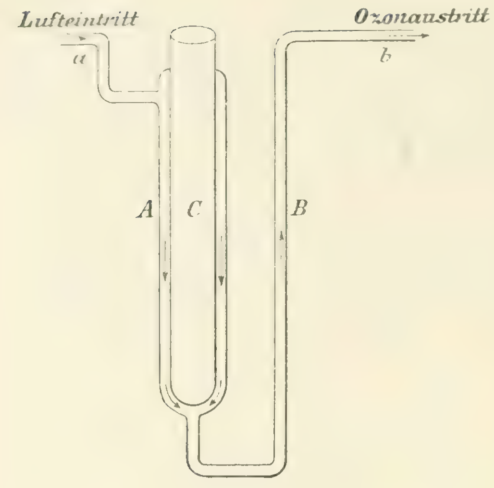


Fig. 140. Ozonisator.

langt aber einen konstant gehenden Motor. Er kann übrigens leicht aus einander genommen und wieder zusammengesetzt werden.

Ein anderer Ozonisator neuerer Konstruktion von Siemens besitzt gar keine Metallbelegungen, sondern verwendet statt dieser Brunnenwasser. Beistehende Abbildung (Fig. 140) zeigt eine Ozonröhre, wie sie zu fünf oder mehreren den Apparat zusammensetzen. Es ist ein U-Rohr $A\,B$ aus Glas, in dessen Schenkel A ein unten geschlossenes Glasrohr C eingeschmolzen ist. Die Endungen a und b sämmtlicher U-Rohre enden in je ein gemeinsames Rohr, durch das die zu ozonisirende Luft oder Sauerstoff ein- bezw. die ozonisirte Luft oder Sauerstoff austritt. Dieses Röhrensystem steht in einer Wanne, die mit Brunnenwasser gefüllt ist, in welches der eine Poldraht des Ruhmkorff eingetaucht ist. Ebenso ist Cylinder C bis einige Centimeter vom Rande mit Brunnenwasser beschickt und hier der andere Poldraht des Induktors eingesenkt. Der Apparat verlangt, um gute Wirkung zu zeitigen, eine Spannung von 13000 Volt und eine grosse Unterbrechungszahl, wenigstens 200 bis 300 Unterbrechungen in der Sekunde. Leitet man Luft hindurch, so liefert jede Röhre per Stunde 0,3 g Ozon; bei der Anwendung

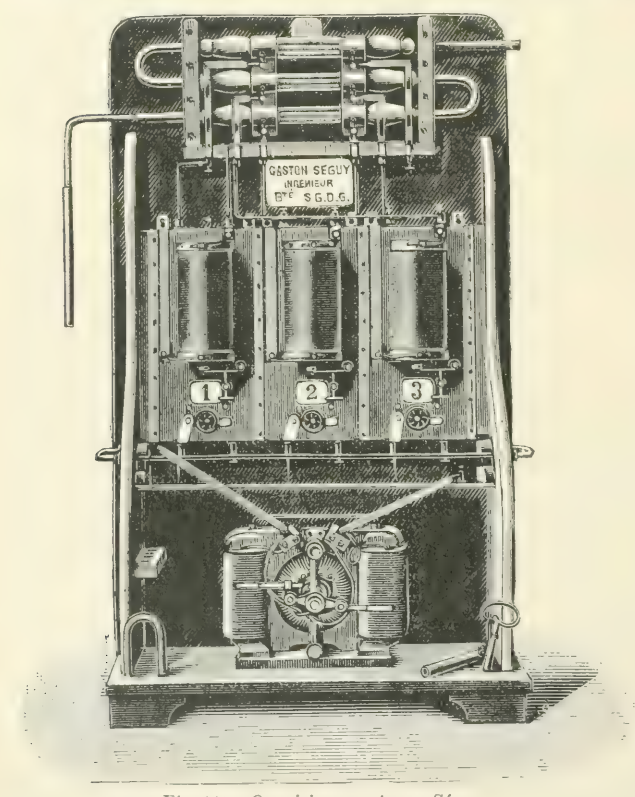


Fig. 141. Ozonisirapparat von Séguy.

von Sauerstoff wird das zwei- bis dreifache Quantum an Ozon erhalten.

Wirksam und kompendiös zugleich ist der Ozonisirapparat von G. Séguy (Compt. rend. 1896. I. 122. 1120). Derselbe besteht (Fig. 141) (Z. Elektroch. III. 9) aus drei mit einander verbundenen, weiten Glasröhren, innerhalb deren sich je sieben gerade, an beiden Seiten offene, innen und aussen mit Aluminiumspiralen belegte kleinere Glasröhren befinden. Das Ganze wird von dem zu ozonisirenden Gase durchströmt. Alle inneren Spiralen einer jeden grossen Röhre stehen

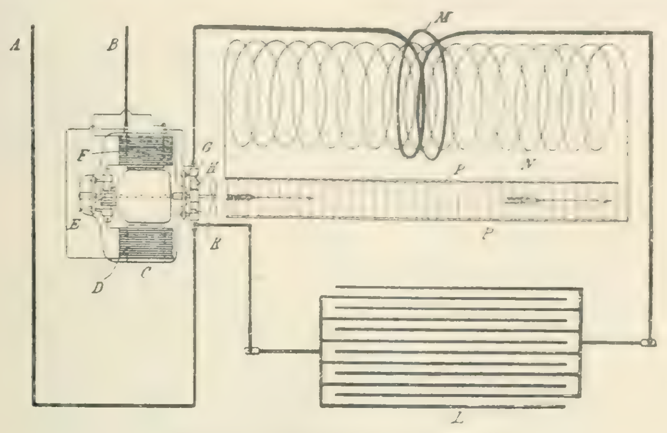


Fig. 142. Ozonisirapparat von Tesla.

durch einen gemeinsamen Zuleitungsdraht mit dem einen, alle äusseren Spiralen ebenso mit dem anderen Pole einer durch eine Elektricitätsquelle erregten Induktionsrolle in Verbindung. Der ganze Apparat ist auf einem gemeinschaftlichen Gestelle montirt.

Wesentlich billiger als mit den beschriebenen Apparaten glaubt N. Tesla mit folgender Vorrichtung (U. S. A. P. 568177 v. 22. Sept. 1896) Ozon erzeugen zu können. Der Apparat ist so eingerichtet, dass er in bereits bestehende Leitungen von Beleuchtungs- oder anderen mit direkten Strömen arbeitenden Anlagen eingeschaltet werden kann. In Fig. 142 und 143 (Z. Elektroch. 1896. 249) bezeichnen *A* und *B* die Anschlüsse an eine solche Leitung, in welche nun ein Elektromotor *C* eingeschaltet wird. Die Wickelungen der Magnete und des Ankers können dabei in Serie geschaltet werden oder unabhängig von einander bleiben. Eine derselben oder beide werden dann in den Stromkreis eingeschlossen. In dem vorliegenden Falle sieht man, wie einer der Leitungsanschlüsse so mit einer Polklemme des Motors in Verbindung gebracht ist, dass der Strom zuerst durch eine der Magnetwickelungen *D*, dann durch die Bürsten und den Kommutator *E*, durch

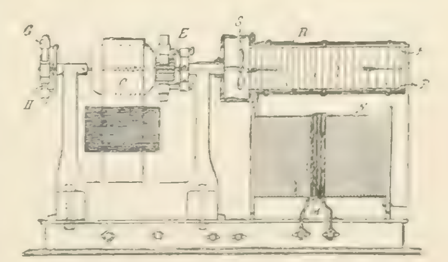


Fig. 143. Ozonisirapparat von Tesla.

die andere Magnetwickelung F und endlich zu einer Bürste G gelangt, welche auf einem leitenden Stromregulator H ruht. Dieser besteht aus einem leitenden Cylinder mit isolirenden Sektoren. Der andere Anschluss A ist mit einer Bürste K verbunden, welche ebenfalls auf dem Regulator schleift, so dass der den Motor treibende Strom periodisch unterbrochen wird. Aus diesem Grunde sollen die Eisenkerne des Motors aus Platten zusammengesetzt sein.

Um den Unterbrecher herum stellt man einen Stromkreis mit schwacher Selbstinduktion her, zu welchem der Kondensator L und die Primärleitung M eines Transformators gehören. Der Motorstromkreis besitzt eine verhältnissmässig hohe Selbstinduktion, und sollten zu diesem Zwecke die Wickelungen des Motors nicht ausreichen, so wendet man noch geeignete Ergänzungswickelungen an, damit bei jeder Unterbrechung des Motorschaltungskreises ein Strom von hoher elektromotorischer Kraft erzeugt wird, um den Kondensator zu laden, welcher

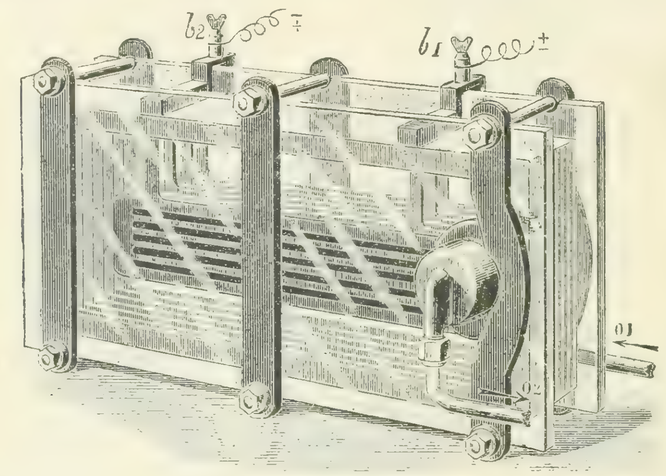


Fig. 144. Ozonisator von Otto.

daher klein und billig sein kann. Letzterer entladet sich in die Leitung, welche durch die Bürsten $G\,K$ und den Unterbrecher H gebildet wird. Man kann also der Selbstinduktion dieses Stromkreises sowohl wie der Kapacität des Kondensators praktisch jeden gewünschten Werth geben und damit die Frequenz des Entladungsstromes ganz willkürlich gestalten. Das Potential dieser Entladungsströme hoher Frequenz wird noch gesteigert durch eine in induktiver Beziehung zu der Primärleitung M stehende Sekundärwickelung N. Die Sekundärleitungen werden dann mit zwei isolirten, leitfähigen Platten $P\,P$ verbunden. Während des Betriebes entstehen dann zwischen den Platten Ströme von Entladungen, wie sie durch die Wellenlinien in den Figuren angedeutet sind. Wird nun gleichzeitig Luft durch diesen Raum geschickt, so vergrössert sich die Wirksamkeit des Apparates ganz wesentlich, und es werden bedeutende Mengen von Ozon gebildet. Um dieses zu gewinnen, werden die Platten $P\,P$ in ein geeignetes Gehäuse R eingesetzt, durch welches der Luftstrom mittelst eines Ventilators S hindurchgetrieben wird. Der Energieverbrauch dieses Apparates soll äusserst gering sein.

Eine sehr bedeutende Wirkung erzielt Otto mit seinem vor kurzem konstruirten Apparate (Ann. chim. phys. 1898. 13. 93). Derselbe besteht aus einer beliebigen Anzahl von Elementen, deren jedes durch eine leitende Elektrode gebildet wird, die entweder auf eine Glasplatte aufgelegt oder zwischen zwei solchen Platten angeordnet ist. Die Elemente werden durch Rahmen aus isolirendem Material in gleichem Abstande von einander gehalten und dadurch gleichzeitig gegen Wasser abgedichtet. Aehnlich wie bei den Akkumulatoren sind die geradzahligen Elemente sämmtlich mit einander verbunden und ebenso die ungeradzahligen; jede der beiden Serien erhält durch die Leitungsdrähte die

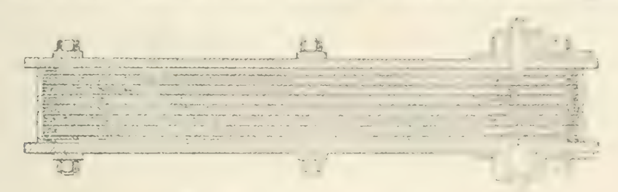


Fig. 145. Ozonisator von Otto.

Verbindung mit den beiden Polen der Stromquelle. Das ganze System wird durch Holzrahmen zusammengehalten. Der Ozonisator liegt in zwei Modellen vor; bei dem einen tritt das zu ozonisirende Gas an der Seite, bei dem andern in der Mitte ein. Unsere Fig. 144 zeigt eine Ansicht des Ozonisators mit seitlicher Vertheilung, Fig. 145 giebt ein Bild von dem Wege, den die Luft bezw. der Sauerstoff in dem Apparate nimmt; das zu ozonisirende Gas tritt bei O_1 ein, durcheilt im Sinne der Pfeile die Elemente und tritt ozonisirt bei O_2 aus. Fig. 146 endlich giebt eine Anschauung von dem Modell mit centraler Vertheilung und der Gasströmung in demselben.

Zur Erregung des Otto'schen Apparates dient eine für diesen Zweck besonders konstruirte Wechselstrommaschine nebst Transformator; die ge-

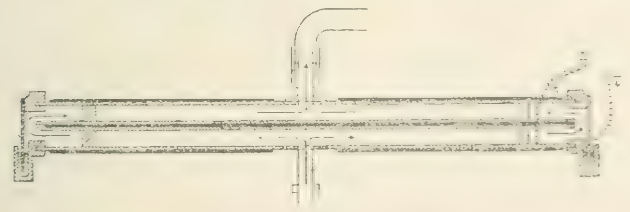


Fig. 146. Ozonisator von Otto.

eignetste Spannung war 6500 Volt, die Stromintensität 0.00146 Ampère. Unter diesen Bedingungen erwärmte sich der Apparat auch bei stundenlangem Betriebe nicht merklich. Je schneller das zu ozonisirende Gas den Apparat durchströmt, um so grösser wird die Ausbeutung. Otto erhielt mit einem Strome von nur 80 Perioden per Sekunde 3.768 kg Ozon per Pferd und Tag, d. h. 15,04% der Theorie.

Alle diese Methoden erzeugen nun nicht reines Ozon, sondern ein ozonhaltiges Gas, indem nur ein Theil des Sauerstoffs ozonisirt wird. Nichtsdestoweniger wirkt dieser ozonisirte Sauerstoff sehr kräftig und wird daher bereits vielfach in verschiedenen Industrien angewendet

und in noch mehreren seine Verwerthung angestrebt. Es ist ja eine längst bekannte Thatsache, dass ozonisirter Sauerstoff ein kräftig oxydirendes Agens ist, welches demnach überall da wird eine Wirkung entfalten können, wo eine solche durch Oxydationsvorgänge sich erzielen lässt. Demgemäss hat seine Anwendung als Bleich- und Desinfektionsmittel, als farbstoffzerstörendes Agens etc. nichts Auffälliges. Auch zum Entfuseln von Spiritus, zum Altern des Resonanzholzes, zum Eindicken des Leinöls zur Linoleumbereitung, zur Verbesserung des Kaffees (Stinkbohnen) und des Tabaks u. a. m. ist es vorgeschlagen und zum Theil auch schon in Anwendung gebracht worden.

Wie stellt sich nun der Preis dieses Bleich- etc. Mittels? Darüber macht Fröhlich (Elektrot. Z. **1895**. 67) folgende Mittheilung, die als Anhaltspunkt auch heute noch dienen kann: Mit dem Apparate von Siemens & Halske erzeugt man per Pferdekraftstunde ca. 20 g Ozon (mit Otto's Apparate bis zu 155 g), deren Aufwand an Arbeitskraft in Berlin auf höchstens 0,20 M. zu stehen kommt. Durch diese Ozonmenge werden 50 kg leinenes Garn ebenso gebleicht wie durch eine dreitägige Rasenbleiche bei gutem Wetter; ebenso werden dadurch 40 kg Kartoffelstärke unter Beihülfe von etwas Chlor so gebleicht, dass die Farbe rein weiss wird, und alle schlechten Geruch und Geschmack erzeugenden Stoffe daraus entfernt werden. Bei weiterer Ozonisirung und Verarbeitung dieser Stärke zu Stärkegummi wird ein dem arabischen Gummi täuschend ähnliches Produkt gewonnen. Für 30 kg desselben genügen 20 g Ozon.

Ein Saal von 30 cbm Rauminhalt wird durch dieselbe Ozonmenge dermassen ozonisirt, dass der Aufenthalt in demselben für Gesunde gerade noch erträglich ist. Die Oxydationskraft dieser Ozonmenge ist so gross wie die von 1/2 kg käuflicher 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung.

Seit 2 1/2 Jahren ist in Greiffenberg i. Schl. eine Ozonbleiche in Betrieb, in der das Bleichen mit gutem Erfolge mittelst künstlicher Ozonnebel und schwacher Chlorbleichsalzlösungen vorgenommen wird (D. R. P. 77117). Die bleichende Wirkung wird erhöht, wenn die zu bleichenden Waaren vorher mit schwachen Lösungen von Ammoniak, Ammoniakterpentinölemulsionen, Terpentinöl, Ammoniakharzseifen oder ammoniakalischem Indigo getränkt werden. Es scheinen bei dieser kombinirten Ozonbleiche grössere Mengen Salze, wie Ammoniumnitrat und -nitrit, sowie Oxydationsprodukte von Terpentinöl zu entstehen, von welchen eine günstige Beeinflussung der Bleichwirkung vermuthet wird. Die abwechselnde Bleiche mit Ozon und Chlor empfiehlt sich, weil beide Körper nur auf kurze Zeit bleichend und hernach zerstörend wirken.

Von Interesse ist noch die folgende Tabelle von Mailfert über die Löslichkeit des Ozons in angesäuertem und in reinem Wasser (l'Electricien **1894**. **208**. 412):

Temperatur	Löslichkeitskoëffizient in angesäuertem Wasser	
30°	0,240	1 l Wasser = 0,7 ccm H_2SO_4
33	0,224	1 l Wasser = 0,7 ccm H_2SO_4
42,7	0,174	1 l Wasser = 0,7 ccm H_2SO_4
49	0,156	1 l „ = 0,9 „ „
57	0.096	1 l „ = 0,3 „ „

Temperatur	Gewicht des in 1 l Wasser gelösten Ozons mg	Gewicht des in 1 l Gasgemisch enthaltenen Ozons mg	Verhältniss dieser beiden Gewichte des Ozons oder Löslichkeitskoëffizienten des Ozons
0°	39,4	61,5	0,641
6	34,3	61,0	0,502
11,8	29,9	59,6	0,500
13	28,0	58,1	0,482
15	25,9	56,8	0,456
19	21,0	55,2	0,381
27	13,9	51,4	0,270
32	7,7	39,5	0,195
40	4,2	37,6	0,112
47	2,4	31,2	0,077
55	0,6	19,2	0,031
60	0,0	12,3	0,000

Wasser.

Es sind eine Reihe von Versuchen, im Kleinen und im Grossen gemacht worden, um unreines Wasser mit Hülfe des elektrischen Stromes zu reinigen. Die Versuche erstrecken sich auf solches Wasser, welches nach der Elektrolyse zur Verwendung als Trinkwasser etc. kommen soll, also auf

Gebrauchswasser und auf Abwässer.

Die Reinigung von Gebrauchswasser stellt sich die Aufgabe, ein durch organische Bestandtheile, Mikroorganismen und dergl. zum Genusse untaugliches Wasser durch elektrolytische Einwirkung gebrauchsfähig zu machen. Um dieses Ziel zu erreichen, bewirkt man in dem unreinen Wasser durch den elektrischen Strom die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, die vermöge ihres grossen oxydirenden Einflusses die organischen Substanzen, Mikroorganismen etc. zerstören. Es lässt sich das nach Untersuchungen von Oppermann (Elektrochem. Zeitschr. **1894.** 98) so weit erreichen, dass auf chemischem Wege, mittelst Kaliumpermanganates keine organische Substanz im elektrolysirten Wasser mehr nachzuweisen ist und dass auch auf bakteriologischem Wege mittelst Gelatineplattenkultur keine Keime von Mikroorganismen mehr aufzufinden sind.

Im unreinen Wasser etwa vorhandenes Ammoniak und salpetrige Säure werden bei der Elektrolyse ebenfalls oxydirt.

Es handelt sich also bei dieser Wasserreinigung um Oxydationswirkungen, und es muss vor allem danach gestrebt werden, möglichst grosse Mengen der oxydirenden Agentien in das Wasser zu bringen.

Aus diesen Gesichtspunkten hat man während der Elektrolyse in das Wasser Sauerstoff geleitet, von der Ansicht ausgehend, dass dadurch die Ozonmengen vergrössert werden müssten, was freilich wohl kaum der Fall sein dürfte.

Andererseits hat man, um dadurch keinen Ozonverlust herbeizuführen, den an der Kathode entwickelten Wasserstoff aufgefangen und fortgeleitet.

Wenn aber auch die Elektrolyse des Wassers in gewünschter Weise verlaufen ist, so ist das Wasser darum noch nicht zum Genusse geeignet. Die in demselben gelösten Gase ertheilen ihm einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch und so widerlichen Geschmack, dass der Genuss des elektrolysirten Wassers brechenerregend wirkt. Es muss daher der ersten Reinigung noch eine zweite folgen, welche die gerügten Uebelstände beseitigt. Für diese Nachbehandlung des oxydirten Wassers wählt Oppermann (D. R. P. 76858) eine nochmalige Elektrolyse desselben unter Anwendung von Aluminiumelektroden, welche den Zerfall von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd bewerkstelligen und durch Bildung von Aluminiumhydroxyd noch zu einer mechanischen Reinigung Veranlassung geben.

Für die Ausführung seines Verfahrens ändert Oppermann die Methode, je nachdem es sich um Klein- oder Grossbetrieb handelt.

Für den Kleinbetrieb schlägt er ein Fass von Holz oder ein emaillirtes Eisengefäss von etwa 1 hl Fassungsraum vor, in welchem sich zwei Paare von Elektroden befinden; ein Paar aus Platindraht oder gut verplatinirtem Silberdraht, am besten in Form flacher Uhrfedern, und ein Paar aus Aluminiumblechen. Die ersteren können etwa in halber Höhe des Behälters so angebracht sein, dass die Stiele derselben durch die Wandungen des Gefässes durch einander gegenüber befindliche Spunde hindurch gehen und so, dass die Spiralelektroden in horizontaler Lage dicht über einander sich befinden.

Die Aluminiumelektroden sind zweckmässig hängend anzubringen und zwar an einem Verschlussdeckel, der in seiner Mitte eine runde Oeffnung hat, um den Behälter mittelst eines Schlauches mit Wasser füllen zu können.

Endlich befindet sich unten seitlich an dem Gefässe noch eine einfache Filtrirvorrichtung, sowie ein einfaches Rührwerk im Fasse.

Man arbeitet zur Oxydation mit Strömen von 50 bis 60 Ampère, welche man so lange wirken lässt, bis das Wasser auf Zusatz von Jodzinkstärkelösung himmelblau gefärbt wird.

Dann schaltet man den Strom auf die Aluminiumelektroden um und reduzirt denselben, wenn möglich, auf niedere Spannung. Man wartet, bis Jodzinkstärkelösung nicht mehr bläut, worauf man den Strom ausschaltet, den Niederschlag etwas absitzen lässt und filtrirt.

Für den Grossbetrieb stellt Oppermann das wirksame Ozonknallgas nicht aus dem zu reinigenden Wasser, sondern aus stark gekühlter, verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) mittelst hochgespannter Ströme und Platindrahtelektroden her und leitet dasselbe unter starkem Drucke so lange durch das zu reinigende Wasser, bis es seines Gehaltes an wirksamen Agentien völlig beraubt ist, worauf es Gasometern zugeführt wird und in geeigneter Weise verwendet werden kann.

Dann gelangt das ozonisirte Wasser in offene gemauerte oder cementirte Bassins, in denen, einander gegenüberstehend, eine genügende Anzahl dicker Aluminiumblechelektroden vertikal angeordnet sind; damit der Thonerdeniederschlag sich nicht zwischen den Elektroden festsetzen und zu Kurzschlüssen Veranlassung geben kann, muss das Wasser in steter Bewegung gehalten werden. Die Anzahl der Zellen richtet sich nach Stromstärke und Zeit und ist so zu wählen, dass das Wasser nach dem Durchgange durch die letzte Zelle völlig frei von Ozon ist.

Die Ströme werden von niederer Spannung aber höherer Intensität gewählt.

Aus der letzten Zelle gelangt das Wasser in ein Klärbassin und dann zu den Filtern.

Jede Zersetzungsquelle muss schliesslich noch mit einer Ablassvorrichtung dicht über dem Boden versehen sein, damit der dort angesammelte Niederschlag für sich allein abgelassen und zu den Pressen gelangen kann. Diese Thonerdeniederschläge können natürlich geeignete Verwendung finden.

Nach Oppermann's Mittheilungen werden mit Hülfe dieses Verfahrens auch in jeder Beziehung schlechte Wässer, die z. B. pathogene Bakterien, niedere Thiere, Algen u. s. w. enthalten, so gereinigt, dass sie allen Anforderungen an ein gutes Trinkwasser genügen.

Salzberger (D. R. P. 75377) klärt das zu reinigende Wasser mit Kalkbrei, fällt den Kalk mit Kohlendioxyd und elektrolysirt das Wasser dann in einem Gefässe, welches einen Metallmantel mit vielen länglichen Schlitzen und ein Rührwerk mit jalousieartig geformten Platten enthält; Mantel und Platten dienen als Elektroden und sind aus Kohle und Aluminium hergestellt.

In wie weit diese Vorschläge Aussicht haben, ins praktische Leben einzugreifen, muss sich noch ergeben. Zahlreicher sind die im grossen Massstabe unternommenen Versuche zur Reinigung von Abwässern.

Webster war wohl der Erste, der derartige Versuche im grossen Style ausführte. Sein Verfahren bestand in einer Elektrolyse des Wassers zwischen Eisenelektroden; mannigfache Veränderungen erlitten die in dem Wasser vorhandenen Stoffe dabei wohl, doch bestand die Hauptwirkung in der Bildung von Eisenhydroxyd, welches alle suspendirten Stoffe niederschlug. Das Verfahren wurde in Salford bei Manchester probirt. Die Electrical Purification Association (Fermi, Ztsch. angew. Chem. **1891**. 681) baute einen Kanal von 25 m Länge, für 13000 l pro Stunde, in den man 364 Eisenplatten von je 2 Ctr. Gewicht einsetzte und abwechselnd mit den Polen einer Dynamomaschine zu 50 Volt und 50 Ampère verband; die 34 t Eisen verloren in einigen Monaten über 1 Ctr. an Gewicht, so dass Salford (ca. 200000 Einw.) jährlich über 700 t Eisen zur Reinigung der Abwässer brauchen würde.

Das abfliessende Wasser war gut. Es mag bemerkt werden, dass die elektrische Behandlung die Zahl der Mikroorganismenkeime verringert, wenigstens wenn stärkere Ströme und grosse Platten verwandt werden; nach 48 Stunden sind die Keime aber wieder höchst munter, so dass die Wirkung keine nachhaltige ist (Fermi, Ztsch. angew. Chem. **1891**. 681). Ein Zusatz von Kochsalz, der zur Chlorentwickelung führt, ist in dieser Beziehung von gutem Erfolge.

Auf dieser Basis, der elektrolytischen Chlorentwickelung, beruht demnach die Mehrzahl der Abwasserreinigungsvorschläge.

Grosses Aufsehen hat das Verfahren von Hermite erregt und zu vielen Versuchen im Grossen Veranlassung gegeben, um durch elektrolytisch zersetztes Meerwasser bezw. — wo das nicht zu haben ist — durch elektrische Behandlung einer Lösung von Kochsalz und Chlormagnesium Abwässer aller Art, Fäkalien etc. zu desinfiziren. Die Darstellung des „Hermitins", wie die elektrolysirte Lösung genannt wird,

ist sehr einfach. Unsere Abbildung Fig. 147 zeigt ein tragbares Modell, welches in der Stunde 250 g Chlor herstellen kann. Die zur Zersetzung des Seewassers benutzte Wanne enthält zwei Wellen, welche eine Reihe von Zinkscheiben tragen und durch zwei Schrauben ohne Ende in Bewegung gesetzt werden. Zwischen jeder dieser Scheiben liegen vier Glasstangen, welche mit einem Platingewebe bedeckt sind (D. R. P. 78766). Das Meerwasserbad und die Scheiben sind mit dem positiven Pole der Dynamomaschine, die Zinkscheiben mit dem negativen Pole verbunden. Zwei Reservoire *A* und *B* nehmen die Flüssigkeit nach ihrem Durchgange durch den Elektrolyseur auf. Eine Pumpe drängt die Flüssigkeit von

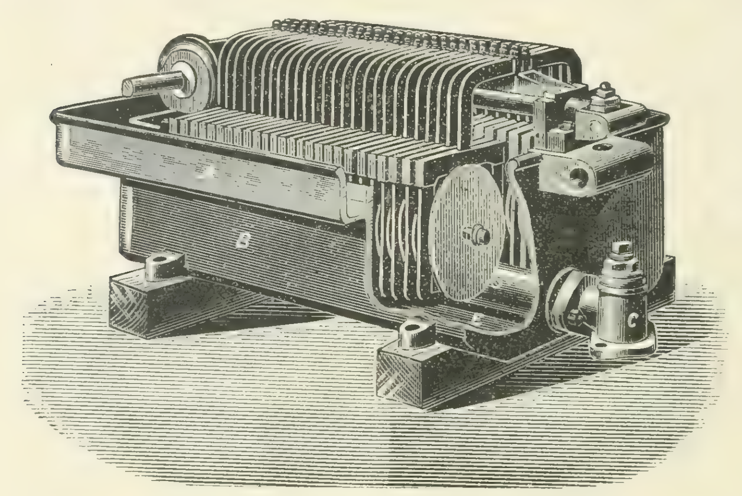


Fig. 147. Apparat zur Herstellung von „Hermitin".

neuem von *A B* nach *E* zurück, um ihren Chlorgehalt zu erhöhen. Hat die Lauge den gewünschten Chlorgehalt, so stellt man die Elektrolyse ein. Die Dynamomaschine leistet bei 6 Volt Spannung 2500 bis 3000 Ampère.

In dieser Gestalt (vergl. auch Hermite, Paterson & Cooper, Engl. P. 6497) dient der Apparat zur Produktion des Desinfektionsmittels, einer Lösung von unterchlorigsauren Salzen, welche, wie das Wasser oder Gas, in die Wohnungen und zu desinfizirenden Häuser geleitet wird.

Hermite berechnet die Kosten von 1 kg wirksamem Chlor zu 0,40 M. für die Seehäfen und zu 2 M. bei Verwendung von Salzlösung.

Die mit Hermite's Verfahren gemachten Versuche haben zu recht verschiedenen Ansichten in Bezug auf den Desinfektionswerth des Hermitins geführt. Während z. B. der Pariser Conseil Central d'Hygiène nach in Havre gemachten Versuchen zu einem durchaus abfälligen Urtheile gekommen ist (Industries **16**. [1894]), fand Farman auf dem internationalen Kongress der Elektriker 1895 zu Paris nach in Ipswich in England gemachten Erfahrungen nur Worte des Lobes (Bull. de la soc. internat. des électriciens 1895. **12**. 51). Kritische Untersuchungen sind von Roscoe und Lunt anscheinend mit grosser Sorgfalt in der Hermite-

Anlage von Worthington, England, ausgeführt worden (J. Soc. Chem. Ind. 1895. 225). Bei der praktischen Bedeutung des Gegenstandes ist es wohl angezeigt, wenigstens die Resultate dieser Untersuchungen hier wiederzugeben. Dieselben stellen fest:

1. Elektrisch zersetztes Seewasser von ½ g Chlor per Liter, welches Hermite zum Gebrauche vorschlägt, ist sehr unbeständig und verliert über 90% seiner Stärke in 24 Stunden, ist daher als Desinfektionsmittel ganz nutzlos.

2. Eine Dynamomaschine, welche 250 Ampère und 6 Volt liefert, muss ca. 2½ Stunde laufen, um 1000 l oder 220 Gallons elektrisch zersetztes Seewasser von ½ g Chlor per Liter herzustellen, während sie fast 5 Stunden beansprucht, um eine Lösung von 0,75 g zu erzeugen.

3. Eine Lösung von 0,75 g oder 1 g ist weit haltbarer als eine solche von 0,5 g; denn während die letztere in 24 Stunden 90% verliert, erleidet erstere in gleicher Zeit nur eine Einbusse von 34% bezw. 10%.

4. Die Hermite-Flüssigkeit von selbst 1 g Stärke scheint zum Sterilisiren einer Brühekultur des Bacillus subtilis communis mit reifen Sporen ganz ungeeignet. Dies ist noch zutreffend, wenn die Lösung in zehnfacher Menge des Kulturvolumens benutzt wird und 2½ Stunden wirken darf.

5. Bei einer grossen Reihe von Versuchen mit dem Bacillus coli communis in künstlichen Brühekulturen ist eine Stärke von 0,25 g nur wirksam, wenn sie spätestens ½ Stunde nach ihrer Herstellung und in grossen Mengen (1:10) benutzt wird.

6. Eine 0,25 g starke Lösung ist in der Praxis 6 Stunden nach ihrer Zubereitung in Folge ihrer Unbeständigkeit nutzlos.

7. Eine Lösung von 0,5 g ist nur wirksam, wenn sie innerhalb ½ Stunde nach ihrer Bereitung benutzt und in doppeltem Volumen der Kulturmasse gebraucht wird, während nach 6 Stunden nach der Herstellung wenigstens das Fünffache des Kulturvolumens verwendet werden muss. Wird die Lösung in 24 Stunden nicht benutzt, so wird sie werthlos.

8. Eine Lösung von 0,75 g ist ½ Stunde nach ihrer Herstellung wirksam, wenn eine der Brühekultur des Bacillus coli communis gleiche Menge benutzt wird, während 24 Stunden nach ihrer Herstellung wenigstens die doppelte Lösungsmenge nothwendig ist, um in ½ Stunden eine Sterilisirung zu erzeugen.

9. Eine Lösung von 1,0 g ist in ½ Stunde gleichen Mengen der Kulturen gegenüber wirksam, selbst wenn die Lösung 24 Stunden alt ist, aber selbst diese Stärke mit grossem Volumen (1:10) wird reife Sporen des Bacillus subtilis nicht sterilisiren.

10. Die Hermite-Flüssigkeit von selbst grosser Stärke ist unfähig, feste Fäkalstoffe zu zerstören oder aufzulösen und wird das Innere von harten Stuhlgängen selbst nach verlängerter Durchweichung nicht sterilisiren.

11. Die Hermite-Flüssigkeit von 0,25 g Stärke wirkt als vorzüglicher Geruchzerstörer.

12. Die eine Woche lang durchgeführten Versuche mit den zwei öffentlichen Wasserklosets in Worthington unter Benutzung einer Lösung von 0,8 g zeigen, dass der Ausfluss praktisch steril ist, nur Sporen des Bacillus subtilis oder Bacillus mesentericus vulgatus blieben augen-

scheinlich am Leben; es muss aber bemerkt werden, dass eine grosse Menge fester Fäkalien und Papier in dem Auffangebecken unaufgelöst zurückblieben, und wenn dieselben mechanisch aufgebrochen wurden, um dann durch die Röhren mit frisch elektrisch zersetztem Wasser fortgeschwemmt zu werden, ist der zurückbleibende Abfluss nicht nur faulig aussehend, sondern auch nicht steril und enthält eine grosse Menge organischer Stoffe.

In ganz derselben Weise wie Hermite desinfizirt Woolf in New-York Abwässer mit elektrolysirtem Seewasser, welches er „Elektrozone" nennt (Electr. Engineer. New-York. **16**. 53. 58. 144).

Schwefelsäure und Ueberschwefelsäure.

Für die Fabrikation der Schwefelsäure kommt der elektrische Strom nicht in Betracht. Dagegen hat man versucht, die Wärmewirkung desselben zur Konzentration der Säure zu benutzen. A. H. Bucherer (Chem. Ztg. **1893**. 1597) stellt darüber folgende Betrachtung an: Unter der Annahme, dass die Konzentration einer 60grädigen Säure auf 66° Bé. erfolgen soll, berechnet Bucherer die nöthige Wärmemenge und daraus die Anzahl der Pferdekraftstunden wie folgt: Für 100 kg Säure von 66° Bé., welche aus 117 kg Säure von 60° Bé. entstehen würden, ergiebt sich:

1. Erhitzung von 60grädiger Säure von 18° C. auf 330° C.	= 10,296 Cal.
2. Erhitzung und Verdampfung von 17 kg Wasser	= 12,383 „
3. Bildungswärme von 60° auf 66° + ½ H_2O	= 10,000 „
Zusammen	= 32,679 Cal.

Dieselben sind äquivalent $32{,}679 \times 4{,}2 \times 10^3$ Watt pro Sekunde; und da 736 Watt = 1 Pferdekraft pro Sekunde ist, so ist der mechanische Energiewerth

$$\frac{32{,}679 \times 4{,}2 \times 10^3}{736 \times 3600} = 44{,}2 \text{ Pferdekraftstunden.}$$

Diese Zahl wäre auf 50 Pferdekraftstunden zu erhöhen, da während der Konzentration durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung auch in gut isolirten Apparaten Energie verloren geht. Rechnet man nun 1 Pferdekraftstunde zu 0,04 M., so würden sich die Konzentrationskosten für 1 t Schwefelsäure von 66° auf 20 M. stellen.

Die praktische Prüfung dieser Rechnung wurde von Häussermann und Niethammer (Chem. Ztg. **1893**. 1907) vorgenommen. Allein verwendbar für die Konzentration erwies sich Wechselstrom; bei Anwendung eines solchen von 14 Ampère und 7 Volt stieg die Temperatur der Schwefelsäure rasch auf 285° und nach 3¼ Stunden war die Konzentration auf 65,8° Bé. gestiegen. Es berechnete sich nun, dass zur Konzentration von 1 kg Schwefelsäure von 66° Bé. aus 60grädiger Säure 1490 Wattstunden erforderlich sind (gegen 368 Watt nach Bucherer), so dass, wenn die Resultate sich im Grossbetriebe auch günstiger gestalten würden, eine Konzentration von Schwefelsäure mittelst elektrischer Hitzung nicht rentabel sein dürfte.

Dagegen ist der elektrische Strom nach P. Askenasy (D. R. P. 86977) zur Reinigung der Schwefelsäure von organischen Sub-

stanzen, Stickoxyden und Metallen geeignet, indem das bei der Zersetzung von konzentrirter Schwefelsäure auftretende Ozon die organische Materie verbrennt, der abgeschiedene Schwefel im Vereine mit dem auftretenden Schwefelwasserstoffe die etwa vorhandenen Stickoxyde reduzirt, und der Schwefelwasserstoff die Metallsalze ausfällt. Als vortheilhafte Arbeitsbedingung wird eine Stromdichte von 1 bis 2 Ampère auf 1 qm und eine Klemmenspannung von 6 Volt angegeben.

Von Interesse ist, dass der elektrische Strom die Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen in Ueberschwefelsäure überführt, welche in Form ihrer Salze Gegenstand technischer Darstellung ist und als Oxydationsmittel vortreffliche Dienste leisten kann.

Berthelot entdeckte, dass durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Schwefeldioxyd oder Schwefeltrioxyd und Sauerstoff Ueberschwefelsäure-Anhydrid S_2O_7 in öligen Tropfen entsteht, welche bei 0° krystallinisch, auch zu durchsichtigen, zolllangen Nadeln erstarren. Berthelot und Traube fanden dann bei der Elektrolyse von Schwefelsäure die Ueberschwefelsäure $H_2S_2O_8$ auf, die in freiem Zustande nicht bekannt ist. Durch Neutralisation mit Kalilauge oder Barythydrat bei Temperaturen unter 0° erhält man Lösungen der entsprechenden Salze, die sich beim Erwärmen nach folgenden Gleichungen zersetzen:

$$K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O$$
$$BaS_2O_8 + H_2O = BaSO_4 + H_2SO_4 + O$$

Nach Elbs und Schönherr (Z. Elektroch. 1. 417 und 468) erhält man ein Maximum von Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse einer Schwefelsäure von 1,35 bis 1,5 spez. Gew.; darunter und darüber ist die Ausbeute schlechter. Ausser von der Konzentration ist die Bildung der Ueberschwefelsäure von der Temperatur und der Stromdichte abhängig; mit steigender Temperatur nimmt die Ausbeute schnell ab und bei 60° zerfällt die Ueberschwefelsäure ebenso schnell wie sie entsteht.

In verdünnter Schwefelsäure — bis zu 1,3 spez. Gew. — zersetzt sich die Ueberschwefelsäure allmälig, ohne erhebliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu bilden; bei gewissen Konzentrationen verschwindet die Ueberschwefelsäure fast ganz unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, worauf diese bei noch grösserer Konzentration wieder zurückgeht. Von der Konzentration der gleichzeitig vorhandenen Schwefelsäure hängt es ab, ob bei der Zersetzung der Ueberschwefelsäure wesentlich Schwefelsäure und Sauerstoff oder Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd entstehen.

Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass sich die Ueberschwefelsäure beim sofortigen Verdünnen mit viel kaltem Wasser — dem 50fachen Volum — hält, ohne sich in Wasserstoffsuperoxyd umzusetzen. Flüssigkeiten, welche neben wechselnden Mengen Schwefelsäure 373 g und 406 g Ueberschwefelsäure im Liter enthielten, ergaben beim Verdünnen mit viel Wasser nach 2 und selbst nach 4 Tagen noch kein Wasserstoffsuperoxyd, und der ganze Gehalt an Ueberschwefelsäure war noch vorhanden.

Unter geeigneten Bedingungen kann man auch Salze der Ueberschwefelsäure erhalten.

Das Natriumpersulfat $Na_2S_2O_8$ erhält man durch Elektrolyse

von Natriumsulfat in Schwefelsäure (Löwenherz, D. R. P. 81404). Ein poröser Thoncylinder wird in ein Gefäss von gleicher Höhe und etwa dreifachem Inhalte gestellt. Der äussere Raum wird mit einer Schwefelsäure angefüllt, die ungefähr 1 Vol. Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser enthält; zu derselben wird zweckmässig von Zeit zu Zeit neue Säure gegossen bezw. die ganze Säure erneuert. Die negative Elektrode wird durch das äussere Gefäss selbst gebildet, welches von aussen her gekühlt wird. In der Thonzelle befindet sich die positive Elektrode, die zweckmässig aus einem Platindrahte oder einem kleinen Platinbleche besteht. Der Inhalt der Thonzelle wird ebenfalls durch Rohre gekühlt, die von kaltem Wasser durchströmt sind. In die Thonzelle wird eine gesättigte Lösung von saurem Natriumsulfat bezw. neutralem Natriumsulfat und etwas Schwefelsäure gegossen, und dann der Strom geschlossen. Von Zeit zu Zeit wird mit festem Natriumkarbonat neutralisirt. Man kann so die Elektrolyse 12 Stunden und länger ohne Unterbrechung gehen lassen.

Ist der untere Theil der Thonzelle von abgeschiedenem Natriumpersulfat angefüllt, so filtrirt man es ab bezw. giesst die überstehende Flüssigkeit in eine andere Zelle; diese Flüssigkeit verwendet man sogleich zur Fortsetzung der Elektrolyse.

Die Stromverhältnisse sind etwa derart, dass 15 Volt und 3 Ampère auf 1 qcm Anodenfläche angewendet werden, doch sind bestimmte Grenzen nicht gezogen; man erhält z. B. auch mit 6 Ampère auf 1 qcm noch gute Resultate.

Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ wird in gleicher Weise durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumbisulfat erhalten (Hugh Marshall, J. Chem. Soc. 59. 771). Das ausgeschiedene Salz kann umkrystallisirt werden, indem man es in heisses Wasser bis nahe zur Sättigung einträgt und nach der Filtration schnell abkühlt; dabei tritt nur geringe Zersetzung ein; dieselbe ist stärker, wenn man die Lösung einige Zeit erhitzt. Bei schneller Abkühlung erhält man kleine Säulen, bei langsamer grosse, tafelförmige und prismatische Krystalle, die triklin zu sein scheinen. 100 Thle. Wasser von 0^0 lösen 1,77 Thle. Persulfat. Die wässerige Lösung zersetzt sich in der Kälte nur langsam; sie enthält kein Wasserstoffsuperoxyd, und selbst in Berührung mit Zink bleibt wochenlang etwas Persulfat unzersetzt. Die Lösung reagirt neutral und giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge; mit Silbernitrat entsteht nach einiger Zeit Silbersuperoxyd nach der Gleichung:

$$Ag_2S_2O_8 + 2\, H_2O = Ag_2O_2 + 2\, H_2SO_4.$$

Mit Fehling'scher Lösung entsteht ein röthlicher Niederschlag von Kupferperoxyd.

Mangano- und Kobaltosalze geben beim Erhitzen mit Persulfat Niederschläge von MnO_2 und Co_2O_3; Ferrosulfat wird schnell oxydirt; Jodkalium bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter schnell zersetzt; organische Farbstoffe werden langsam gebleicht; Papier- und Zeugstoff zerfallen in der Lösung; Ferrocyankalium wird schnell oxydirt; Alkohol wird in der Kälte langsam, etwas schneller in der Hitze zu Aldehyd oxydirt.

Die Zersetzung des trockenen Salzes beginnt bei 100^0 und ist bei 250^0 noch nicht beendet.

Der Geschmack des Salzes ist kühlend salzig mit eigenthümlichem Nachgeschmack; das frisch dargestellte Salz ist geruchlos, nimmt aber beim Aufbewahren in verschlossener Flasche einen eigenthümlichen Geruch an; etwas feuchtes Salz riecht nach Ozon.

Ammoniumpersulfat $(NH_4)_2S_2O_8$ wird in ähnlicher Weise dargestellt. Es lösen sich 58 bis 58,4 Thle. desselben in 100 Thln. Wasser von 0°. Durch Zersetzen desselben mit Barythydrat erhält man das

Baryumpersulfat $BaS_2O_8 + 4\,H_2O$ in nicht zerfliesslichen Krystallen, welche sich in wenigen Tagen und zwar am schnellsten in einer trockenen Atmosphäre, in Baryumsulfat zersetzen. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 39,1 Thle. des wasserfreien und 52,2 Thle. des wasserhaltigen Salzes. Die Lösungen des reinen Salzes zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, beim Erhitzen bleiben sie gewöhnlich bis zum Siedepunkte klar und scheiden unter Sauerstoffentwickelung auf einmal viel Sulfat ab, doch erfordert die völlige Zersetzung des Persulfats längeres Kochen. Aus absolut alkoholischer Lösung scheidet sich ein Hydrat $BaS_2O_8 + H_2O$ ab.

Bleipersulfat $PbS_2O_8 + 2\,H_2O$ oder $3\,H_2O$ ist zerfliesslich.

Salpetersäure.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Stickstoff und Sauerstoff unter dem Einflusse elektrischer Entladungen sich zu Stickoxyden vereinigen. Darauf haben Siemens & Halske ein Verfahren gegründet zur Darstellung von Salpetersäure bezw. Ammoniumnitrat, welches, wennschon es z. Z. eine technische Bedeutung nicht hat, doch nicht übergangen werden kann. Nach demselben werden Stickstoff und Sauerstoff mittelst dunkler elektrischer Entladung in Salpetersäure übergeführt. Es hat sich dabei für das Ausbringen als vortheilhaft erwiesen, die Luft bezw. das Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff in vollkommen trockenem Zustande mit sorgfältig getrocknetem Ammoniakgas zu mischen und diese Mischung der dunkeln elektrischen Entladung auszusetzen; es wird dann sämmtliches Ammoniak in Ammoniumnitrat übergeführt, welches sich in fester Form an den Wänden des Apparates niederschlägt. Die Wirkung wird noch verstärkt, wenn man die Luft vor ihrem Eintritt in den Raum der dunkeln Entladung ozonisirt hat; die Hauptreaktion findet jedoch stets beim Zusammentreffen mit dem Ammoniakgas und unter der gleichzeitigen Einwirkung der dunkeln Entladung statt. Als geeignete Gasmischung verwendet man 1 Vol. durch Schwefelsäure getrocknete Luft und $^1/_{100}$ bis $^1/_{200}$ Vol. über Natronkalk entwässertes Ammoniakgas; ein geringer Ueberschuss von letzterem stört die Reaktion nicht und kann behufs Wiedergewinnung an der Ausströmungsöffnung in einer Vorlage aufgefangen werden. Der zur Ausführung des Verfahrens dienende Apparat ist im Prinzip den Ozonisatoren nachgebildet (D. R. P. 85103).

Chlor; unterchlorigsaure Salze; Bleichflüssigkeiten; Salzsäure.

Bei der elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloriden (s. d.) wird neben dem Alkali in grossen Mengen Chlor erzeugt, welches in

gewöhnlicher Weise zur Herstellung von Chlorverbindungen dienen kann und in der Regel auf Chlorkalk oder auf flüssiges Chlor verarbeitet wird. Es lässt sich aber die Elektrolyse auch so leiten, dass das Alkalichlorid zu Hypochlorit und Chlorat wird. Beide entstehen dabei neben einander, jedoch je nach den Bedingungen in sehr verschiedenen Verhältnissen (s. darüber unter Kaliumchlorat). Für die Bildung des Hypochlorits in den Lösungen giebt es einen Grenzwerth, welcher 12,7 g bleichendes Chlor in 1 l Lauge entspricht; sobald diese Grenze erreicht ist, bewirkt weitere Stromzufuhr Chloratbildung (Oettel, Z. Elektrochem. 1. 358).

Die grossen Mengen Chlor, welche bei der Elektrolyse von Alkalichloriden entstehen und die Erwägung, dass mit dem Eingehen der Leblanc-Sodafabriken auch die Gewinnung der Salzsäure aufhört, hat Lorenz (Z. anorgan. Ch. 10. 74) zu einem Verfahren den Anstoss gegeben, Chlor in Salzsäure überzuführen, indem er dasselbe, mit Wasserdampf gemischt, über schwach rothglühende Coks oder Holzkohle leitet, wobei sich folgende Reaktionen abspielen:

$$C + H_2O + Cl_2 = 2\ HCl + CO$$
$$C + 2\ H_2O + 2\ Cl_2 = 4\ HCl + CO_2.$$

Die Bildung von Hypochloriten wird bereits vielfach zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten angewendet. Nachdem bereits im Jahre 1820 Brand Kaliko zwischen Platinplatten mit Hülfe des elektrischen Stromes gebleicht hatte, stellten 1883 Lidoff und Tichomiroff durch elektrolytische Zersetzung von Chloralkali und Chlorcalciumlösung Bleichflüssigkeiten her, welche sie zum Bleichen von Baumwolle, Hanf und Flachs verwandten.

In demselben Jahre begann auch Hermite elektrolytisch zu bleichen (D. R. P. 30790). Nach seinem Verfahren wird ein Gemisch von Magnesium-Alkalichlorid und frisch gefällter Magnesia bezw. eine Mischung von Chlormagnesium, Chlorcalcium und Magnesiumhydroxyd in Wasser in fünf über einander angeordneten Bütten zersetzt. Als Kathoden dienen runde Zinkscheiben, die auf einer Zinkwelle senkrecht stehen und parallel zu einander angeordnet sind; die Anoden bestehen aus Platingaze mit Ebonitfassung. Während der Elektrolyse wird die Zinkwelle und damit die Scheiben in Rotation versetzt, so dass die Flüssigkeit zwischen den Elektroden in eine heftige wirbelnde Bewegung versetzt wird. Ausserdem wird die Lösung durch eine Centrifugalpumpe mit ziemlicher Schnelligkeit durch die in Serie geschalteten Elekrolyseure hindurchgetrieben, so dass die Mischung des Elektrolyts sorgfältig vorgenommen wird. Um das an der Kathode sich niederschlagende Kalk- bezw. Magnesiumhydrat und damit den erhöhten Widerstand zu beseitigen, sind an die Zinkplatten festliegende Messer zum Abstreichen der Niederschläge angeordnet.

Ueber den praktischen Werth des Hermite-Verfahrens sind die Ansichten getheilt; während die Einen dasselbe für gut halten, erklären es Andere für gänzlich unbrauchbar.

Mit glücklichem Griff hat Kellner (vgl. die Mittheilungen von Siemens & Halske-Wien: „Ueber die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung von Bleichmitteln und Alkalien nach den Patenten von Dr. Karl Kellner, Hallein. Elektrochem. Ztschr. **1897.** Heft 3 ff.;

s. a. Elektrochem. Ztschr. **1897.** 246: „Die Sulfit- und elektrischen Anlagen in Hallein) die Frage gelöst. Nach mancherlei Versuchen, die übergangen werden können, hat er folgenden Apparat erdacht, welchen unsere Fig. 148 im Vertikallängsschnitt und Fig. 149 im Grundriss wiedergiebt. In demselben ist Trog A durch Deckel B geschlossen und an zwei gegenüberliegenden Seitenwänden mit wechselständigen, vorstehenden und Nuthen besitzenden Leisten a bis a^n und b bis b^n versehen. In die Nuthen werden die vortheilhaft aus Kohle oder einseitig platinirten Metallplatten gebildeten Elektrodenplatten 1, 2, 3 . . . . n eingesetzt, so dass ihre freien Enden in den zwischen zwei gegenüber stehenden Leisten liegenden Raum hineinreichen. Die erste und letzte Elektrodenplatte ragen durch den Deckel B aus dem Troge A heraus

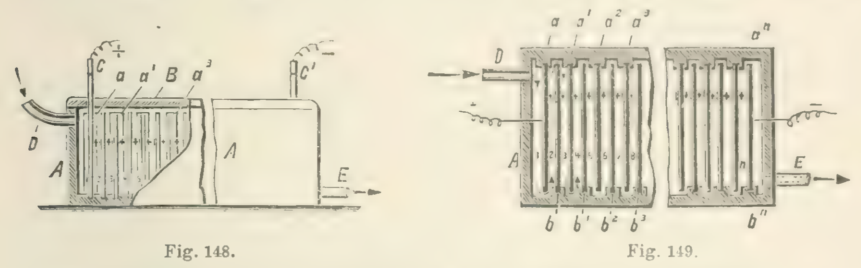


Fig. 148. Fig. 149.

Kellner's Apparat zur Herstellung von Bleichflüssigkeit ohne Diaphragma.

und tragen die Stromkontakte C und C^1. Die zu zersetzende Flüssigkeit wird durch Rohr D in den Trog A eingeleitet und fliesst nach Durchströmung desselben durch E ab.

Wendet man als Elektrolyt Kochsalz an, so funktionirt der Apparat in folgender Weise:

Die Kochsalzlösung wird aus dem das Bleichgut enthaltenden Gefässe bei D in den Apparat eingeführt und muss ihren Weg zwischen den wechselständigen Elektroden in der Richtung der Pfeile nehmen; die wechselständigen Elektroden theilen den ganzen Apparat in eine Anzahl von Zellen und wirken beiderseitig, so zwar, dass stets eine Seite jeder Elektrodenplatte als Anode, die andere als Kathode fungirt. Tritt der Strom bei C in die Elektrodenplatte 1 ein und bei C^1 aus der Platte n aus, so ist Platte 1 Anode, die Platte 2 auf ihrer der Platte 1 zugekehrten Seite Kathode, auf der anderen Seite Anode u. s. f.

Der ganze Apparat verhält sich demnach wie eine Reihe auf Spannung hinter einander geschalteter Elemente, in welcher sich jede einzelne, von zwei Elektroden gebildete Zelle wie ein völlig abgeschlossenes Element verhält.

Die rasch durch den Apparat strömende Kochsalzlösung bringt das an den Anoden frei werdende Chlor sofort mit dem an den Kathoden sich bildenden Natriumhydroxyde zusammen, so dass unterchlorigsaures Natrium gebildet und die schädliche Wirkung des an den Kathoden frei werdenden Wasserstoffs verhindert wird.

Werden als Elektroden Kohleplatten verwendet, so wird in diesen Kreislauf zwischen den Zersetzungsapparat und dem Bleichgefässe ein Filter eingeschaltet, welches aus Glaswolle besteht, die zwischen zwei durchlöcherten Platten oder Metallgeweben ruht.

Die Entfernung der Elektroden von einander kann in dem Zersetzungsapparate, da keine Diaphragmen vorhanden sind, auf ein Minimum beschränkt werden, so dass der innere Widerstand des Apparates sehr klein wird.

Als Vortheile dieser Anordnung werden folgende hervorgehoben:

1. Zum Betriebe kann jede Dynamomaschine dienen;
2. es sind nur zwei Stromkontakte vorhanden;
3. die Anordnung gestattet, den Elektrolyten den längsten Weg durch den Apparat machen zu lassen bezw. ihm die grösste Geschwindigkeit zu geben, ohne dass Stromverluste zu befürchten sind;
4. der ganze Apparat besteht aus einem einzigen Gefässe, und es sind keine Abdichtungen, Kommunikationsröhren u. dergl. nöthig;
5. in Folge der Verwendung von gesponnenem Glas als Filter kann bei Verwendung von Kohleelektroden doch ganz klare Bleichflüssigkeit erzielt werden.

Die grossen Vorzüge dieser Anordnung Kellner's sind danach einleuchtend; noch liess aber das Anodenmaterial zu wünschen übrig; die Anoden ganz aus Platin herzustellen, erfordert ein grosses Anlagekapital, und dafür Kohle zu verwenden, ist wegen der schnellen Abnutzung derselben und die dadurch herbeigeführte Verunreinigung der Bleichflüssigkeit, die eine Filtration nothwendig macht, misslich. Diese Schwierigkeit zu beheben (Engelhardt, Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie 1895, Heft 9) ist Kellner in seinem „Spitzenelektrolyseur“ gelungen, der sich in der Praxis gut bewährt. Derselbe besteht aus einem prismatischen Kasten aus Hartgummi, in welchem eine der Betriebsspannung entsprechende Anzahl von hinter einander geschalteten Elektroden eingesetzt ist. Die Elektroden bestehen aus Hartgummiplatten, welche auf eigenthümliche Weise mit dünnen Platinstiftchen in Form einer Bürste versehen sind. Diese Stifte sind nur an den beiden äussersten Enden zu zwei gemeinschaftlichen Kontakten vereinigt, welche mit den Polen der Dynamomaschine verbunden sind. Der untere Theil des Hartgummigefässes ist trichterförmig ausgebaut und trägt den Eintrittsstutzen für die zu zersetzende Kochsalzlösung, die zwischen den einzelnen Platten aufsteigt. Die Bildung des Hypochlorits wird durch das Auftreten eines an Aepfel erinnernden Geruches bemerkbar. Die aus dem Apparate durch zwei seitliche Kanäle ablaufende, bereits aktives Chlor enthaltende Lösung hat durch die Reaktionswärme eine Temperaturerhöhung erfahren und wird daher in einer Kühlschlange auf die Anfangstemperatur zurückgebracht, um darauf wieder in den Elektrolyseur zurückzukehren.

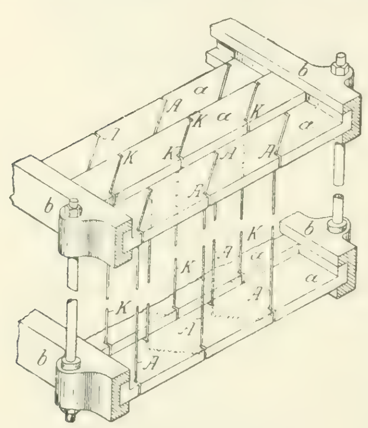


Fig. 150. Kellner's Apparat.

Es mag hier gleich eingeschaltet werden, dass Kellner (D. R. P. 85818), um auf ein gegebenes Plattengewicht die grösstmögliche Oberfläche zu erzielen, die Polarisation herabzumindern und höhere Stromdichten zulässig zu machen, ein Elektrodensystem konstruirt hat, welches

dadurch charakterisirt ist, dass jeder Draht zwischen mehrere entgegengesetztpolige fällt und dadurch die ganze Drahtoberfläche wirksam ist. Die Form derartiger Elektroden kann verschieden sein: die beistehenden Abbildungen (Z. f. Elektrochem. 2. 558) zeigen zwei praktisch leicht ausführbare Formen derselben. Die Fig. 150 und 152 zeigen in perspektivischer Ansicht und in der Draufsicht eine viereckige Ausführungsform des Elektrodensystems, und Fig. 151 zeigt in kleinerem Massstabe den Querschnitt einer ebenfalls viereckigen Ausführungsform, wobei Platindrähte über zwei flache Streifen *a* von Hartgummi oder

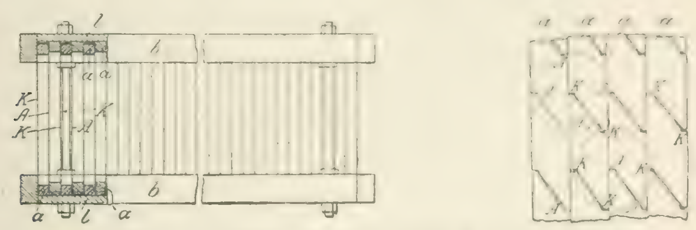


Fig. 151. Kellner's Apparate (viereckige Form). Fig. 152.

einem anderen von der zu zersetzenden Flüssigkeit nicht angreifbaren Materiale herumgelegt bezw. in Kerben dieser Streifen eingelegt werden, und die Bewickelung dieser Streifen in solcher Weise vorgenommen wird, dass nach Aneinanderschieben derselben in mit Nuthen versehene Leisten *b* die die Kathoden bildenden Drähte *K* des einen Streifenpaares zwischen die die Anoden bildenden Drähte *A* des nächsten fallen und umgekehrt, also versetzt gegen dieselben erscheinen, und jeder Draht *K*

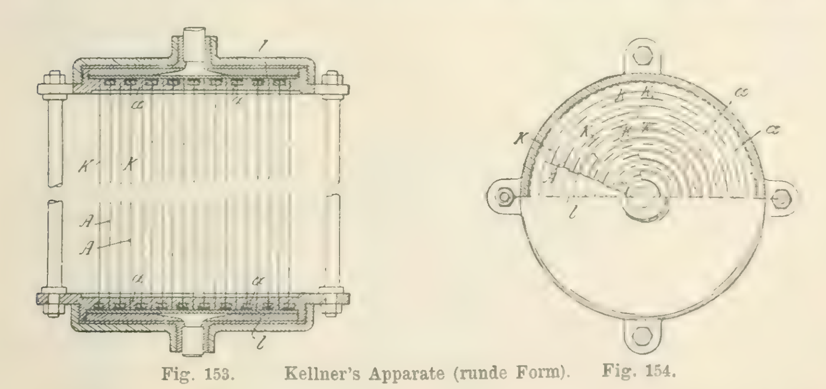


Fig. 153. Kellner's Apparate (runde Form). Fig. 154.

oder *A* von mehreren entgegengesetztpoligen Drähten *A* bezw. *K* umstellt ist.

Die verschiedenpoligen Leisten sind in den Längsnuthen verschieden hoch angebracht oder mit Randverstärkungen, die abwechselnd nach oben und nach unten gekehrt sind, in die Längsnuthen eingesetzt, so dass die gleichpoligen Drähte je in einer Ebene liegen und leicht durch Aufgiessen einer Schicht *l* einer leicht schmelzbaren Legirung leitend verbunden werden können.

Fig. 153 und 154 zeigen in senkrechtem und waagerechtem Schnitte

die Anordnung derartiger Elektroden in runder Form, bei welcher die Drähte *A* und *K* nicht herumgelegt, sondern durch verschieden hohe Hartgummiringe bezw. Scheiben *a* nahtartig gezogen und an den Endplatten mit einer Schicht *l* einer leicht schmelzbaren Legirung ebenfalls vergossen werden, so dass die Drähte *A* an der einen Endplatte, die Drähte *K* an der anderen Endplatte in leitender Verbindung stehen, während sie von den bezüglichen gegenpoligen Drähten durch Isolirschichten getrennt sind.

Diese Drahtelektroden können natürlich in gewöhnlicher Weise auch auf Spannung geschaltet werden, in welchem Falle die Stromzuführungen dann nur an den Enden der Drähte erfolgen.

Die Cirkulationsgeschwindigkeit wird so geregelt, dass der Gehalt der Lösung an aktivem Chlor bei jedem Durchgange um ca. 0,05 % zunimmt; bei einem Gehalte von 1 % aktivem Chlor kommt die Lösung — event. unter entsprechender Verdünnung — zur Verwendung.

Die Zusammensetzung der erhaltenen 1 %igen Bleichflüssigkeit hängt, bei gleicher Spannung und Stromdichte, von der Temperatur und der Konzentration der Kochsalzlösung ab. Dieselbe enthält bei einer durchschnittlichen Temperatur von 20° und 10 %iger Kochsalzlösung:

2,09 % Natriumhypochlorit $NaOCl$,
0,60 % Natriumchlorat NaO_3Cl,
7,90 % Natriumchlorid (unzersetzt) $NaCl$.

Die ablaufende Bleichflüssigkeit ist klar, von schwachem, äpfelähnlichem Geruch und hält sich an der Luft ziemlich lange unverändert; allmälig aber erleidet sie einen Rückgang an bleichendem Chlor, doch langsamer als Chlorkalklösung; die folgende Tabelle zeigt das interessante Verhalten von Chlorkalklösung und elektrolysirten Bleichflüssigkeiten im Lichte und im Dunkeln.

Tage	Im Lichte		Im Dunkeln	
	Chlorkalklösung	Elektrolytische Bleichflüssigkeit	Chlorkalklösung	Elektrolytische Bleichflüssigkeit
0	0,536	0,536	0,536	0,536
1	0,438	0,455	0,536	0,532
2	0,351	0,409	0,535	0,520
3	0,264	0,364	0,531	0,508
4	0.216	0.322	0,530	0,483
5	0,186	0.302	0,501	0.479
6	0.158	0,293	0.499	0,475
10	0.063	0,211	0,495	0,442
15	0,037	0.160	0,382	0,418
20	0,012	0,142	0,219	0,398
25	0,011	0,138	0,166	0,386

Ein anderer in der Praxis bewährter Apparat ist von Gebauer und Knöfler konstruirt worden (D. R. P. 80617). Derselbe besteht im Wesentlichen aus plattenförmigen Elektroden von rechteckiger oder runder Form aus Platinblech, die durch Hartgummirahmen, in welche

sie gefasst sind, von einander isolirt gehalten werden. Sie werden nach Art der Filterpressen montirt und haben seitlich nasenförmige Ansätze, mittelst welcher sie auf den seitlichen, durch Ueberzug von Hartgummi

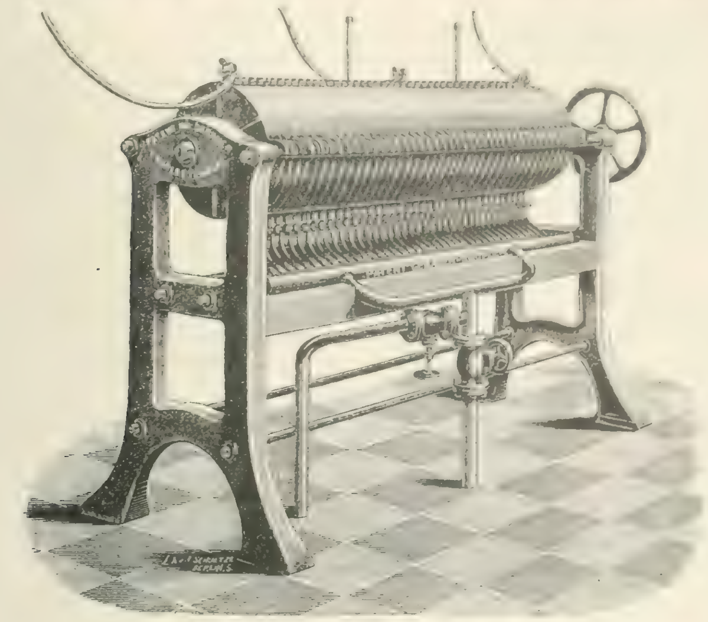


Fig. 155. Apparat von Gebauer-Knöfler.

isolirten Führungsstangen aufruhen und werden durch zwei Stirnplatten mit Spindel zusammengepresst, wobei die vollkommene Abdichtung der

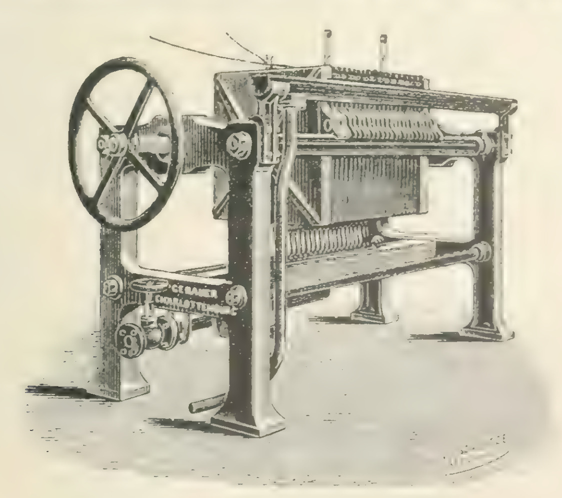


Fig. 156. Apparat von Gebauer-Knöfler.

Rahmen mit den Elektrodenplatten durch Gummi, Asbest oder dergl. bewirkt wird. Die Rahmen haben je ein Zuführungsrohr, durch das

die zu elektrolysirende Flüssigkeit eintritt und ein Abflussrohr, durch welches die Bleichflüssigkeit in gleichem Maasse abläuft. Ein Vertheilungsrohr führt allen neben einander liegenden Abtheilungen gleichzeitig die frische Lösung zu, während die fertige Bleichflüssigkeit von einer Rinne aufgenommen und fortgeführt wird.

Nur die Endelektroden sind mit je einem Pole der Dynamomaschine verbunden; die in den Kammern befindliche Kochsalzlösung übernimmt die Leitung, und es werden alle zwischenliegenden Elektroden auf einer Seite zu Anoden, auf der anderen Seite zu Kathoden, so dass ein System von auf Spannung geschalteten Elektroden entsteht. Die Temperatur in den Zellen beträgt während der Arbeit 35 bis 40° (nach Mittheilung von Herrn Gebauer).

Der Apparat gestattet einen relativ ökonomischen Betrieb und giebt einen dem Zwecke entsprechenden guten Effekt. Unsere Abbildungen (Fig. 155 und 156) geben eine Anschauung von den beiden Ausführungsformen des Gebauer'schen Elektrolyseurs.

Ein Hauptvorzug der elektrolytischen Bleichflüssigkeiten besteht vor Chlorkalklösungen darin, dass das Bleichgut in Folge der Verwendung schwächerer Lösungen sehr geschont wird, dass das Auswaschen der gebleichten Stoffe leichter und das Säuern nach der Bleiche überflüssig ist.

Engelhardt (l. c.) stellt folgenden Kostenanschlag für eine elektrolytische Leinenbleicherei auf, welche einem Betriebe mit täglichem Verbrauche von 900 kg Chlorkalk entspricht:

Bei 24stündigem Betriebe zur Herstellung der Bleichflüssigkeit beträgt die erforderliche Kraft rund 100 HP. Die Anlage erfordert (in österr. Währung):

Elektrolytische Apparate	9000 fl.
Reservoire	2000
Dynamomaschinen	5500
Pumpen, Bleirohre, Hähne	2500
Messinstrumente, Kabel, Zubehör	1000
	Sa. 20000 fl.

Die Betriebskosten werden bei Annahme mittlerer Werthe für Arbeitslöhne, Salz, Kraft etc. wie folgt berechnet:

a) Bei Wasserkraft:

100 HP durch 24 Stdn. à 0,7 kr. die HP-Std. = .	16,80 fl.
2 bessere Arbeiter à 1,20 fl.	2,40
2 gewöhnliche Arbeiter à 0,85 fl.	1,70
1000 kg Kochsalz (bei theilweiser Wiedergewinnung) .	10,—
Amortisation und Patentprämie	8,—
Tägliche Betriebskosten	38,90 fl.

b) Bei Dampfkraft:

100 HP durch 24 Stdn. inkl. Amortisation und Verzinsung der Dampfmaschinen und Kessel, Kohlen, Wartung etc.	48,— fl.
Die sonstigen Preise wie bei a	22,10
Tägliche Betriebskosten	70,10 fl.

Alkali- und Erdalkali-Chlorate.

Schon Kolbe hat gelehrt, dass durch Elektrolyse von Chlorkalium Kaliumchlorat gebildet wird; es spielt sich dabei der Prozess so ab, dass sich zunächst unter Zersetzung des Kaliumchlorids Chlor und Kalihydrat bilden, die dann unter geeigneten Bedingungen auf einander reagiren. Als solche stellte 1887 das Spilker und Löwe ertheilte D. R. P. 47592 höhere Temperatur und die Anwesenheit von Oxydhydraten, Oxychloriden, Karbonaten und Bikarbonaten der alkalischen Erden fest, welche den Strom bedeutend schlechter leiten müssen als die Alkalichloride (cf. den Abschnitt über Aetzalkalien). Dieser Vorschlag ist neuerdings auch von Kellner (D. R. P. 90060) als zweckentsprechend wiederholt worden.

Oettel (Z. Elektroch. 1. 358 und 474), welcher eingehende Studien über die Chloratbildung gemacht hat, fand den Reaktionsverlauf bei der Elektrolyse von Chloralkalien in wässeriger Lösung und bei Anwendung von diaphragmenlosen Zellen abhängig von der Alkalität, der Stromdichte und der Temperatur. Bei Anwendung neutraler Chloridlösung bildet sich stets viel Hypochlorit, welches sich theilweise in der Endlauge findet, theilweise aber auch kontinuirlich vom Strome reduzirt wird. In alkalischer Lösung entsteht jedoch vorwiegend Chlorat; ebenso wirkt eine Erhöhung der Temperatur günstig auf die Chloratbildung ein. Die Kathodenstromdichte darf nicht zu niedrig bemessen werden, da sonst die Reduktionswirkung des Stromes in den Vordergrund treten kann. Sind die Arbeitsbedingungen richtig gewählt, so dass nur geringe Mengen Hypochlorit auftreten können, also stark alkalische Lösung und niedere Temperatur oder schwächere Alkalität und höhere Temperatur, so ist eine niedrige Stromdichte weniger schädlich.

Die Anodenstromdichte muss dagegen niedrig bemessen werden.

Als Anoden müssen Platinbleche verwendet werden, als Kathoden sind auch andere Metalle brauchbar.

Bei einer Badspannung von 3.3 Volt und einer Stromausbeute von 52 %, ergiebt sich pro Stunde und effektive Pferdekraft von 736 Volt-Ampère eine Produktion von 88.14 g Kaliumchlorat, oder es erfordert 1 kg Kaliumchlorat einen Aufwand von $11\frac{1}{3}$ effektiven Pferdekraftstunden.

Häussermann und Naschold, welche die Chloratbildung in mit Membranen versehenen Zellen studirt haben, stellten folgende Grundsätze für ein günstiges Ausbringen auf (Chem. Ztg. 1894. 857): Die Elektrolyse muss sich auf konzentrirte und 80° warme Chlorkaliumlösungen beziehen. Als Anode eignet sich Platin am besten, doch erscheint es, da die Anodenflüssigkeit durch beständig zufliessende Kalilösung immer alkalisch gehalten wird, nicht ausgeschlossen, dass auch andere Materialien wie Blei oder Bleisuperoxyd hiefür benutzt werden können. Statt reiner Kalilauge wird man die durch den Prozess selbst erhaltene chlorkaliumhaltige Kalilösung verwenden und in der Weise verfahren, dass man die Kathodenflüssigkeit in geeigneter Weise allmälig in den Anodenraum überführt, wobei dann nur das thatsächlich verbrauchte Chlorkalium zu ersetzen ist. Die Abscheidung des Chlorats aus der Anodenlösung gelingt leicht, wenn man das nach dem Eindampfen auskrystallisirte Salz behufs Entfernung von mitausgefallenem Chlorkalium mit kaltem Wasser wäscht und aus Wasser umkrystallisirt.

Die Elektricitätsgesellschaft vorm. Schuckert & Co. stellt die Alkalität der Chloridlösung statt mit Aetzkali mit Alkalikarbonaten her (D. R. P. 83536). Sie arbeitet in Bädern ohne Membran bei 40 bis 100° und verwendet eine Stromdichte von 500 bis 1000 Ampère pro Quadratmeter; als Elektrolyt dient eine mässig konzentrirte Chlorkaliumlösung, welche durch Zusatz von 1 bis 5% Pottasche derart alkalisch gehalten wird, dass die Alkalität an der Anode stets wesentlich von kohlensauren Alkalien herrührt. Dadurch soll nicht nur das Auftreten von freiem Aetzkali vermieden und die als Anode verwendete Kohle geschont, sondern auch die Ausbeute an Chlor erhöht werden, da, wie wir sahen, freies Aetzkali sich an der Stromleitung erheblich mehr betheiligt als Kaliumchlorid und Karbonat. Allerdings werden die Alkalikarbonate durch den Strom ebenfalls zersetzt; es bildet sich an der Kathode freies Aetzkali, an der Anode Sauerstoff und Kohlendioxyd; letzteres aber vereinigt sich mit von der Kathode kommendem Alkali zu Karbonat und Bikarbonat. Um bei einer gegebenen Stromdichte möglichst viel Chlorid durch den Strom zu zersetzen, muss man den Gehalt der Lösung an Alkalikarbonat so gering — 2 bis 3% — wählen, als die sekundäre chemische Reaktion der Chloratbildung aus Karbonat und dem primär abgeschiedenen Chlor eben zulässt. Das Auftreten von Hypochlorit ist möglichst herabzudrücken, da einige Zehntel Prozent unterchlorige Säure im Bade schon einen merkbar ungünstigen Einfluss auf die Ausbeute an Chlorat bedingen. Die durch Karbonate bedingte Alkalität kann durch beständige oder zeitweise Zufuhr von kohlensauren Salzen oder von Kohlendioxyd unterhalten, eine zu hohe Alkalität durch Salzsäure abgestumpft werden. Statt Kohlendioxyd einzuleiten, kann man dem Bade auch organische Substanzen, die wie Essigsäure, Oxalsäure etc. bei der Elektrolyse Kohlendioxyd liefern, zusetzen.

Die Ausbeute an Chlorat ist im Anfange am grössten und geht mit dessen zunehmendem Gehalte der Lösung mehr und mehr herab. Man unterbricht daher den Prozess, sobald der Stromverbrauch für das weiter zu bildende Chlorat eine durch die Kosten der Betriebskraft bestimmte Grenze überschreitet.

Die technische Gewinnung von Kaliumchlorat ist zuerst in Frankreich geübt worden, wo bereits 1889 zu Villers-sur-Hermes eine nach dem Verfahren von Gall & Montlaur (Z. angew. Chem. **1889**. 701) arbeitende Versuchsfabrik in Thätigkeit war. Seit 1891 ist in Vallorbes (Jura) eine grosse Kaliumchloratfabrik in Betrieb, welche zur Zeit mit 3000 Pferdestärken arbeitet und ein ausgezeichnetes Produkt liefert. Man zerlegt dort eine 25%ige Chlorkaliumlösung mit Strömen von 50 Ampère pro Quadratmeter bei 45 bis 55°. Die Kathoden bestehen aus Eisen oder Nickel, die Anoden aus Platin oder dessen Legirung mit 10% Iridium. Der bei der Elektrolyse massenhaft entwickelte Wasserstoff soll viel Chlorkalium mitreissen, welches die Umgegend mit einer ätzenden Kruste bedeckt. Im Uebrigen wird der Betrieb als billig, schnell und sauber gelobt.

Neuerdings sind auch in Schweden und am Niagara Kaliumchloratfabriken errichtet worden.

Natriumchlorat $NaClO_3$ lässt sich aus Chlornatrium im Grossen und Ganzen in derselben Weise herstellen, wie Kaliumchlorat aus Chlorkalium. Abweichungen zeigen sich in zwei Punkten. Einmal wirkt

die Gegenwart des Natriumhydroxyds in höherem Grade chloratbildend als die äquivalente Menge Kaliumhydroxyd; dann aber steigt auch fortwährend der Wasser zersetzende Antheil des Stromes, weil das gebildete Chlorat sich nicht ausscheidet, sondern seiner Anhäufung entsprechend in steigendem Maasse an der Stromleitung mit theilnimmt. Nach Unterbrechung der Elektrolyse dampft man die Lösung ein und schöpft das sich in der Wärme ausscheidende Kochsalz aus. Dasselbe enthält stets noch etwas Natriumchlorat und wird später zur Herstellung einer neuen Natriumchloridlösung für die Bäder verwendet. Das Natriumchlorat wird aus der zurückbleibenden Mutterlauge gewonnen.

Erdalkalichlorate stellt die Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. nach denselben Prinzipien her wie die Alkalichlorate (s. Kaliumchlorat) (D. R. P. 89844).

Zur Ausführung des Verfahrens elektrolysirt man eine heisse, annähernd konzentrirte Lösung des Erdalkalichlorids (z. B. für Baryumchlorat wird eine Lösung mit 30 bis 40% Chlorbaryum verwendet), in welcher 1 bis 5% Erdalkalikarbonat oder ein Gemisch von Karbonat mit Hydrat durch Rühren oder durch Einblasen von Luft suspendirt erhalten wird, in einem Gefässe aus Blei oder Thon mit Stromdichten von 500 bis 1500 Ampère auf 1 qm. Die elektrolysirte Lauge wird abgezogen und so weit eingedampft, dass sich beim Krystallisiren der grösste Theil des Baryumchlorids ausscheidet. Dieses geringe Mengen von Aetzbaryt und Spuren Chlorat enthaltende Salz kommt mit dem Karbonate wieder in den Betrieb zurück. Die Mutterlauge liefert durch fraktionirte Krystallisation Chlorat und Chlorid, welches letztere ebenfalls in den Betrieb zurückkehrt.

Aetzalkalien und Alkalikarbonate.

Die Methoden zur technischen elektrolytischen Gewinnung von Aetzalkalien und Alkalikarbonaten aus Chloralkalien sind in Deutschland ausgebildet worden; demgemäss wurden hier auch zuerst diese elektrolytisch erzeugten Produkte auf den Markt gebracht. Erst erheblich später bemächtigte sich auch das Ausland dieser Industrie. Wie Lunge (Z. angew. Ch. **1896**, 517) gegenüber von englischer Seite in Anspruch genommenen Prioritätsansprüchen in authentischer Weise nachdrücklich hervorhebt, gab ein im Jahre 1884 dem Ingenieur C. Höpfner ertheiltes D. R. P. 30222 „Neuerungen in der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle“ die Veranlassung zur Vereinigung dreier deutscher chemischer Fabriken, Mathes & Weber in Duisburg, Kunheim & Co. in Berlin und Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M., sowie zweier befreundeter Firmen, die sich für Elektrolyse interessirten, zu dem Zwecke der Ausführung gemeinschaftlicher Versuche über die Herstellung von Aetzalkali und Chlor aus Alkalichloriden durch Elektrolyse. Nach dem 1885 erfolgten Tode des Dr. Fabian, Associé der Firma Mathes & Weber, welcher bis dahin die Versuche geleitet, wurden dieselben von der Chemischen Fabrik Griesheim auf gemeinschaftliche Kosten weitergeführt und hier ein eigenes Verfahren für die Zersetzung von Chlornatrium und Chlorkalium ausgebildet, welches am Schlusse des Jahres 1888 so weit gediehen war, dass eine elektrochemische Fabrik mit 200 Pferdestärken Betriebs-

kraft in Griesheim errichtet wurde. Dieselbe wurde 1890 in Betrieb genommen und bereits 1892 verdoppelt. Sie ist seither ununterbrochen in Thätigkeit und liefert ein ökonomisch ausgezeichnetes Ergebniss. Seit 1888 trat den oben genannten Firmen der Direktor der Griesheimer Fabrik J. Stroof bei, welcher dann die Seele der 1892 gegründeten „Chemischen Fabrik Elektron A.-G.“ in Frankfurt a. M. wurde. Um die nothwendige elektrische Kraft möglichst billig erzeugen zu können, suchte man, da geeignete Wasserkräfte in Deutschland kaum vorhanden sind, eine Gegend, in der das Brennmaterial ohne grosse Kosten zu beschaffen war. Man fand in der Provinz Sachsen bei Bitterfeld eine zwar geringwerthige Braunkohle, die aber fast zu Tage lag und daher ein so wohlfeiles Heizmaterial abgab, wie es in Europa kaum wieder zu finden ist. So entstanden hier 1893 die „elektrochemischen Werke“, welche 1894 den Betrieb eröffneten und bereits 1895 verdoppelt wurden. Nach dem Verfahren der Gesellschaft „Elektron“ werden demnächst noch zwei andere deutsche und zwei ausländische Fabriken arbeiten, welche von „Elektron“ das Verfahren erworben haben. Die Fabrikate werden in Folge einer Uebereinkunft durch die Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. in den Handel gebracht.

Es ist selbstverständlich, dass die billige Betriebskraft der Provinz Sachsen noch mehrere andere elektrochemische Fabriken ins Leben gerufen hat, die die Zersetzung von Alkalichloriden — und besonders auch die Herstellung von Calciumkarbid — zu ihrer Aufgabe gemacht haben.

Der deutsche Erfolg war natürlich ein Reizmittel für das Ausland, und so hören wir bald auch von englischen und amerikanischen Arbeitsvorschlägen und Arbeitsmethoden, über die auf den folgenden Blättern zu berichten sein wird.

So hat sich die elektrolytische Alkaliindustrie in wenigen Jahren entwickelt. Welch eine Unsumme von Geist, von Arbeit, von experimentellem und konstruktivem Geschick und welch ein Aufwand von Geld nothwendig gewesen ist, um diesen Erfolg zu erreichen, ist auf den ersten Blick kaum zu begreifen. Aber die nach vielen Hunderten zählenden Patentanmeldungen reden eine beredte Sprache von den Schwierigkeiten, die sich der Erfüllung der so einfachen Gleichungen

$$KCl = K + Cl$$
$$K + H_2O = KOH + H$$

praktisch entgegenstellten. Werfen wir zunächst einen Blick auf die Stromausbeute bei der Zerlegung von Chloralkalien. Theoretisch musste das Alkalichlorid einfach in Alkali und Chlor zerlegt und ersteres an der Kathode, letzteres an der Anode zur Abscheidung gelangen; dabei müsste die Stromausbeute, da der Elektrolyt gut leitet, eine hohe sein. Indessen es zeigt sich in der Praxis, dass an der Anode neben Chlor auch Sauerstoff auftritt, und dieser verdankt sein Dasein einer Elektrolyse von bereits gebildetem Alkali, wobei der Effekt der der Wasserzersetzung ist. Die Alkalihydrate haben eine schwächere Wärmetönung als die Alkalichloride und werden daher durch einen Strom, welcher diese zerlegt, ebenfalls zersetzt; so geht die E.M.K., welche zur Bildung des in den Stromkreis eintretenden Antheils an Alkalihydrat thätig war, für die Stromausbeute ebenso verloren, wie diejenige, welche

auf die Zerlegung des Alkali verwendet wird. Dass der an der Anode auftretende Sauerstoff wirklich von der Zerlegung des Alkalihydrats sich ableitet, wird dadurch erhärtet, dass bei der Elektrolyse von Chlormagnesium und Chlorcalcium, welche unlösliche, den Strom nicht leitende Hydroxyde liefern, das an der Anode entwickelte Chlor frei von Sauerstoff ist. Das Auftreten dieses Elementes bei der elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloriden giebt aber zu sekundären Reaktionen Veranlassung; so spielen sich bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen folgende Prozesse gleichzeitig ab (Oettel, Chem. Ztg. 1894. 69):

1. Elektrolyse von Chloralkali unter Bildung von Aetzalkali, Chlor und Wasserstoff;
2. Elektrolyse von Aetzalkali unter Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff;
3. Bildung von unterchlorigsaurem Alkali durch Einwirkung von Chlor auf Aetzalkali;
4. Bildung von Chlorat durch Oxydation des vorigen;
5. Elektrolyse des unterchlorigsauren Salzes unter Bildung von Aetzalkali, Wasserstoff, unterchloriger Säure und Sauerstoff;
6. Elektrolyse des Chlorates unter Erzeugung von Aetzalkali, Wasserstoff, Chlorsäure und Sauerstoff;
7. Reduktion des zur Kathode diffundirten unterchlorigsauren Salzes zu Chlorid;
8. Reduktion des zur Kathode diffundirten Chlorates zu Chlorid.

So besteht denn in dem scheinbar so einfachen Prozesse der elektrolytischen Zerlegung der Chloralkalilösungen zunächst die Schwierigkeit, die Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte zu verhindern. Dahin zielende Vorschläge sind vielfach gemacht worden.

Hermite und Dubosq (D. R. P. 66089) empfehlen einen Zusatz von so viel gelatinöser Thonerde, dass sich Alkalialuminat bildet, welches nach Unterbrechung der Elektrolyse durch Kohlendioxyd in Natriumkarbonat und Thonerde zerlegt werden soll. Ein anderer Vorschlag geht dahin, das gebildete Natronhydrat durch Kohlendioxyd in das schwer lösliche Bikarbonat überzuführen. Von anderer Seite (Parker & Robinson, Engl. P. 4920) wird das Ziel durch Einspritzen einer Fettsäure, frei oder als Glycerid in Form von Talg, Palmöl oder dergl. zu erreichen gesucht; der sich dadurch bildende Seifenleim geht an die Oberfläche, wo er sich abscheidet und geschöpft werden kann. Die Seife kann dann entweder als solche Verwendung finden oder durch Kohlendioxyd zersetzt werden, wobei man Alkalikarbonat und Fettsäure gewinnt. Soll nicht Karbonat, sondern Aetzalkali dargestellt werden, so bindet man das letztere bei seiner Entstehung häufig an Quecksilber und zerlegt dann das gebildete Amalgam durch Wasser oder Dampf (s. u.) u. s. f.

Um die Einwirkung von Chlor und Alkali auf einander möglichst zu hintertreiben, theilte man das Elektrolysirgefäss durch eine Membran in einen Anoden- und einen Kathodenraum. Dabei stellte sich die grosse Schwierigkeit heraus, ein Material zu finden, welches ohne nennenswerthe Erhöhung des Widerstandes auf die Dauer der Einwirkung von Chlor und Aetzalkali widerstand, oder welches wenigstens nicht gar zu schnell unbrauchbar wurde. Die ersten derartigen Diaphragmen bestanden aus Pergamentpapier, doch hatte man damit keinen

Erfolg; nach Versuchen der „Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall“ kann man dieselben dadurch haltbar machen, dass man der Anodenflüssigkeit von vornherein 2% Chlormagnesium oder Chlorcalcium zusetzt; es bildet sich dann auf dem Diaphragma ein fester Kalk- bezw. Magnesiabelag, indem ein Theil des freigewordenen Alkali in das Pergamentpapier eindringt und drinnen verbleibt; enthält die Anodenlauge genügend Kalk gelöst, so verdickt sich dieser schützende Belag (Chem. Ind. **1893**. 129).

Häufig werden die Diaphragmen aus präparirtem Asbest angefertigt; so verwenden Andreoli & Hanbury (Elektr. Rev. **33**. 385) pulverisirten gebrannten Asbest; Greenwood (J. Soc. Chem. Ind. **1892**. 400) einen Porzellanasbest; das Caustic Soda and Chlorine Syndicate (Chem. Ind. **1893**. 128) hat Diaphragmen aus Schiefer, die in Asbest eingepackt sind u. s. f.

Um den üblichen Diaphragmenwänden aus Pergament, Asbestpappe u. s. w. in dünner Schicht eine genügende Festigkeit zu verleihen, werden dieselben nach Pieper (D. R. P. 78732, s. a. Kiliani, Suter, Rathenau und Elektroch. Werke, Engl. Pat. 15276 von 1894) unter Bildung eines Kastens zwischen zwei Gittern aus parallelen widerstandsfähigen Stäben in der Weise festgehalten, dass die Stäbe des inneren Gitters oben und unten in entsprechende Zahnschnitte von senkrecht zu den Stäben liegenden Rahmen, welche durch ihre Form den Grundriss des Kastens bestimmen, eingreifen und das äussere Gitter an die Rahmen und das dazwischen liegende Diaphragma durch Gummiringe, Drähte oder Bänder angepresst wird. Um die Haltbarkeit des Systems zu erhöhen, können noch Zwischenrahmen angeordnet werden. Zum Zwecke horizontaler Aufstellung oder Stabilisirung des Kastens können eine oder mehrere Seitenflächen desselben offen bleiben bezw. massiv ausgeführt werden.

Auch aus Thon sind Diaphragmen hergestellt worden, und es sind in dieser Beziehung die Untersuchungen von Häussermann und Fein (Z. angew. Ch. **1894**. 9) über das Verhalten von gewöhnlichen und von Pukall'schen Zellen aus hart gebrannter Thonmasse während der Elektrolyse von Interesse.

Kellner (D. R. P. 79258) hat vorgeschlagen, als Diaphragmen Platten aus Seife — für die Zersetzung von Kochsalz Natronseife, von Chlorkalium Kaliseife — anzuwenden event. in Verbindung mit einem unterstützenden Gerüste aus einem Materiale wie Glaswolle, Asbest oder dergl., welches von den auftretenden Zersetzungsprodukten nicht angegriffen wird.

Die Vielseitigkeit der Vorschläge spricht deutlich genug für die Schwierigkeit des Problems, welche denn auch zu Apparatenkonstruktionen geführt hat, in denen ein Diaphragma gar nicht zur Anwendung gelangt (s. u.).

Auch für die Anoden galt es ein geeignetes Material zu finden, welches der Einwirkung des Chlors dauernd bezw. wenigstens längere Zeit widerstand; in der Regel nahm man Retortenkohle, die zur Verhinderung ihres Zerfalls passend armirt war; oder man stellte die Elektroden aus einem Gemische von Theer und Retortenkohle her und gab ihnen einen Metallkern; auch Platin, Bleisuperoxyd, Schwefeleisen, Phosphide und Silicide sind zu Anoden verarbeitet worden.

Wie die Diaphragmen- und Anodenfrage am besten gelöst ist, können nur die Fabriken beantworten, die auf einen längeren Dauerbetrieb bereits zurückblicken können. Doch diese wahren ihr Wissen aus leicht erklärlichem Grunde als strenges Geheimniss.

Als Kathodenmaterial dient Quecksilber oder Eisen; in letzterem Falle ist es gleichgültig, ob Platten oder Drahtgewebe verwendet werden, wenn nur in beiden Fällen die richtige Stromdichte zur Anwendung kommt.

Die elektrolytische Zerlegung von Alkalichloridlösungen in technisch brauchbarer Weise ist in verschiedenster Weise ausgeführt und

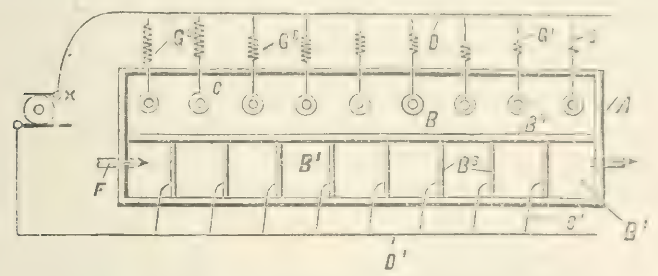


Fig. 157. Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien nach Craney, von oben gesehen.

es sind sehr viele Apparate konstruirt worden, um dieses Ziel zu erreichen. Aus dem grossen, darüber existirenden Materiale sollen hier nur einige wenige Proben entnommen werden, welche ein Bild von den verschiedenen eingeschlagenen Wegen zu geben im Stande sind.

Nach den deutschen Reichspatenten 47592, 55172 und 64671 arbeiten oder arbeiteten die „Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall" unter Benutzung treppenartig angeordneter Zellen, in denen alle Kathoden- und alle Anodenräume in Verbindung stehen.

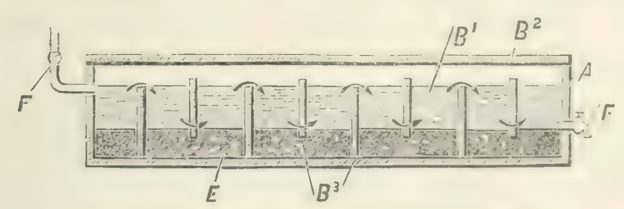


Fig. 158. Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien nach Craney, Vertikallängsschnitt durch die Kathodenräume.

Erstere werden mit Karbonatlösung, letztere mit Chlorid gefüllt; in die oberste Kathodenabtheilung leitet man fortwährend Kohlendioxyd; es treten krystallisirbare Sodalauge und Chlor aus. Ueber die Diaphragmen wurde schon gesprochen; mit denselben wurde ein Apparat konstruirt, welcher eine Art Filterpresse darstellt mit gelochten Blechen, Membranen und oben offenen Anodenzellen.

Craney (D. R. P. 73637 von 1892) giebt ein Verfahren an, bei welchem die den einzelnen neben einander geschalteten elektrolytischen Zersetzungszellen zuströmenden Elektricitätsmengen in der Weise ge-

regelt werden, dass dem Salzgehalte des die einzelnen Zellen ununterbrochen durchfliessenden Elektrolyten entsprechende Widerstände in die Stromzuleitung eingeschaltet werden. Ein zu diesem Zwecke vorgeschlagener Apparat ist in Fig. 157 in Ansicht von oben, in Fig. 158 im Vertikallängsschnitt durch die Kathodenräume, in Fig. 159 im Vertikalquerschnitte dargestellt; Fig. 160 giebt die Ansicht eines Widerstandes. Das vollkommen geschlossene mit Deckel B^2 versehene Gefäss A ist durch eine Scheidewand B^4 in den Anodenraum B und die Kathodenräume B^1 getheilt, von welchen jeder mit geeigneten Elektroden versehen ist, die durch Leitungsdrähte CC^1 neben einander in die Hauptleitung DD^1 der Dynamomaschine geschaltet sind und durch einen porösen Körper E (Sand, Kies, Asbest etc.), der sich am Boden des Behälters A befindet, im elektrolytischen Sinne mit einander in Verbindung stehen.

Die Anode kann irgend eine passende Konstruktion haben, vortheilhaft wird sie in der in der Zeichnung dargestellten Weise ausgeführt, wobei a ein röhrenförmiger und einen Kohlekörper enthaltender Träger ist, mit welchem der Poldraht des Stromkreises verbunden ist, während das untere Ende der Röhre in einen Napf c hineinragt, der ebenfalls mit Kohle d gefüllt ist, deren Oberfläche mit der Flüssigkeit in der Zelle in Berührung steht. Diese Anwendung locker geschichteter Massen von Kohle bezw. Sand statt aus einem Stücke bestehender Anoden und Diaphragmen ist für Craney's Apparat charakteristisch.

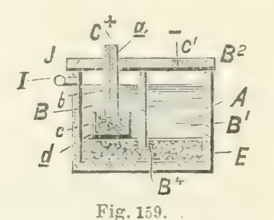


Fig. 159.
Craney's Apparat; Vertikalschnitt.

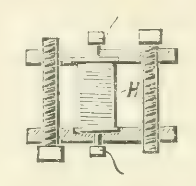


Fig. 160.
Widerstand zu Craney's Apparat.

Die Kathodenräume B^1 mit den Kathoden B^3 sind neben einander geschaltet, vortheilhaft so, dass die Kathoden gleichzeitig als Zwischenwände der einzelnen Zellen dienen, und die Lösung abwechselnd über und unter der Scheidewand hinweg von einer Zelle zur anderen fliesst. Die Lösung wird mittelst eines durch Ventil regelbaren Zuleitungsrohres F eingeleitet und nach der Zerlegung durch das absperrbare Ausflussrohr F^1 abgeführt, so dass ein beständiger Flüssigkeitsstrom in allen Zellen von einem Ende zum anderen erreicht wird.

In die einzelnen Zweigleitungen C werden nun die stufenweise stärker werdenden Widerstände G, G^1, G^2, G^3 etc. eingeschaltet, welche so bemessen sind, dass sie die bezüglichen, durch die Zellen unter gewöhnlichen Verhältnissen hervorgerufenen Widerstände ungefähr ausgleichen. Es wird demnach der grösste Widerstand an der ersten Zelle der Reihe angebracht, während die letzte Zelle den kleinsten Widerstand erhält.

Das mit dem Behälter durch das Zweigrohr I verbundene Rohr J

(Fig. 159) dient als Auslass für das in dem Anodenraum sich entwickelnde Chlorgas.

In der Wahl des Widerstandes ist man nicht beschränkt; vortheilhaft verwendet man solche mit beweglichen Kontakten, um sie für jeden Widerstand einstellen zu können. Ein geeigneter, einfacher Widerstand ist in Fig. 160 dargestellt; derselbe besteht aus einer Anzahl zusammengeklemmter Kohleplatten *H*, deren Anzahl leicht geändert

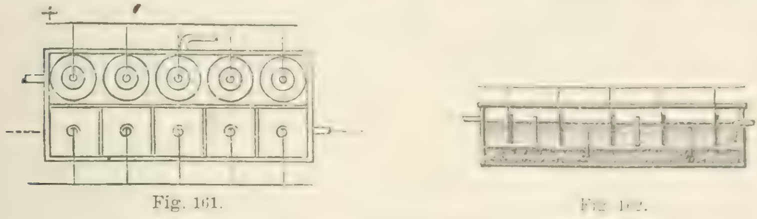


Fig. 161. Fig. 162.

Craney's verbesserter Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien.

werden kann und durch Veränderung der mittelst der Klemmschrauben ausgeführten Druckkraft eine Einstellung innerhalb geeigneter Grenzen zulässt.

Neuerdings hat Craney den Apparat dahin abgeändert (D.R.P. 78539 und 75917), dass keine der früher vorgesehenen Scheidewände

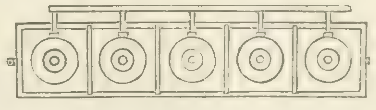
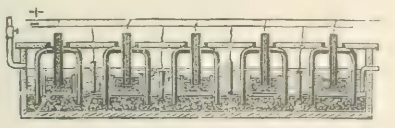


Fig. 163.

Craney's verbesserter Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien.

für die einzelnen Zellen ganz bis auf den Boden reicht, wie die beiden Abbildungen (Fig. 161 und 162) zeigen; ferner dienen die Kathoden als Wände zur Regelung des Flüssigkeitslaufes (Fig. 163, 164, 165).



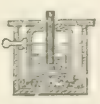


Fig. 164. Fig. 165.

Craney's verbesserter Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien.

Ein Vergleich dieser mit den obigen Figuren zeigt die Vereinfachungen der neuen Konstruktion.

Hargreaves und Bird (D.R.P. 76047 vom 29. Sept. 1893) zersetzen Alkalihaloidsalzlösungen in einem durch Diaphragma in zwei Zellen getrennten Behälter. Der Elektrolyt befindet sich thatsächlich nur im Anodenraum. An das Diaphragma, welches die Seitenwandungen und den Boden dieses Raumes bildet, legt sich die aus Drahtgewebe bestehende Kathode unmittelbar an. Die das Diaphragma durchdringenden Theile des Elektrolyten und die an der

Kathode abgeschiedenen Hydrate werden entweder nur durch Wasserdampf oder zerstäubtes Wasser abgespült, können aber auch gleichzeitig durch feuchtes Kohlendioxyd karbonisirt werden.

Die folgenden Figuren 166 bis 169 (Z. f. Elktrot. u. Elektroch. 1. 173; s. a. Engl. P. 18173) veranschaulichen den Apparat. *A C* ist eine

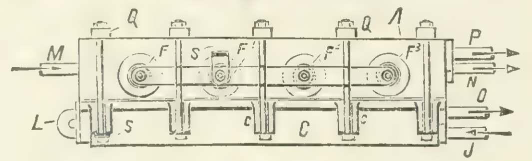


Fig. 166. Apparat von Hargreaves und Bird.

zweitheilige Zelle; *D* das poröse Diaphragma; *E* die Kathode; *F*, F^1, F^2, F^3 sind Kohleanoden; *G* bedeutet die Salzlösung; *H* den vom Wasserdampf oder Wasserstaub bespülten Kathodenraum; *J* das Zuleitungsrohr für Wasserdampf etc.; *K* einen vom Dampfe bestrichenen

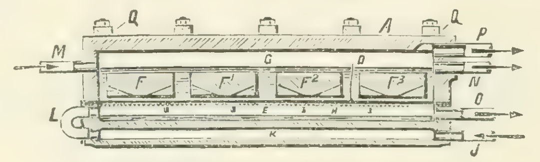


Fig. 167. Apparat von Hargreaves und Bird.

Raum zur Erwärmung der Laugen in *H*; *L* verbindet *K* mit *H*; *O* ist das Abflussrohr für die sich in *H* ansammelnden Laugen; *M* das Zuflussrohr; *N* ist ein Ueberlaufrohr für den Elektrolyten; *P* ist das Abzugsrohr für an der Anode auftretende Gase; *Q* sind Leisten; *R*

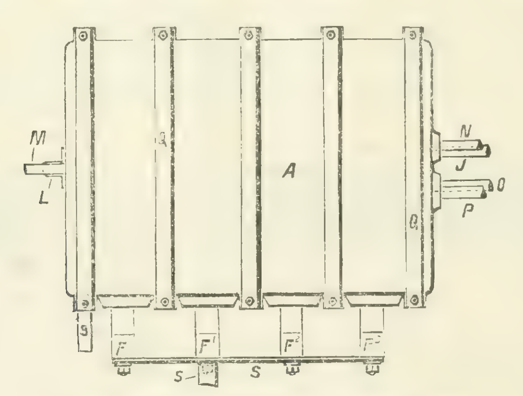


Fig. 168. Apparat von Hargreaves und Bird.

Bolzen zum Zusammenhalten der Zellentheile, von denen *A* aus Steinzeug oder ähnlichem Materiale, *C* aus Gusseisen mit gabelnden Ansätzen *c* zum Festhalten der Bolzenknöpfe hergestellt ist; *S* endlich sind die Stromleitungen.

Wenn die Zelle senkrecht getheilt ist, so wird das Diaphragma

zweckmässig von oben nach unten an Dicke zu- oder an Porosität abnehmen, damit die Durchlässigkeit im richtigen Verhältnisse zum hydrostatischen Drucke stehe.

Roberts benutzt mit Kohlenklein umgebene Kohlestäbe als Anoden; dieselben werden entweder in feste poröse Zellen eigenartiger Konstruktion eingehängt, oder es dient als Diaphragma eine Schicht desselben Salzes, welches in der Lösung elektrolisirt werden soll.

Im ersteren Falle (U.S.A.P. 522614 10. Juli 1884) wird feinstes Anthracitkohlenpulver oder anderes gleich feines, nicht leitendes Material mit einer alkalischen Wasserglaslösung zu einem steifen Brei angerührt. Dieser Brei wird in einem mit Drahtgaze umgebenen Kanevassack derartig eingepresst, dass letzterer bis zu einer gewünschten Dicke damit ausgekleidet ist. In das so gebildete Gefäss wird die Anode eingesetzt: Kohlestäbe in leitendes Kohlenklein in einen Sack eingepackt; in diesen Sack ist auch ein zum Nachfüllen von Salz dienendes, siebartig durchlochtes und mit Deckel versehenes weites Rohr eingesetzt. Diese mit dicht schliessendem Deckel versehene Vorrichtung wird in ein mit Salzlösung gefülltes, als Kathode dienendes Gefäss eingehängt. Während der Elektrolyse wird das Wasserglas des Diaphragmas zersetzt, so dass das letztere nunmehr aus Anthracit und Kieselsäuregallerte besteht.

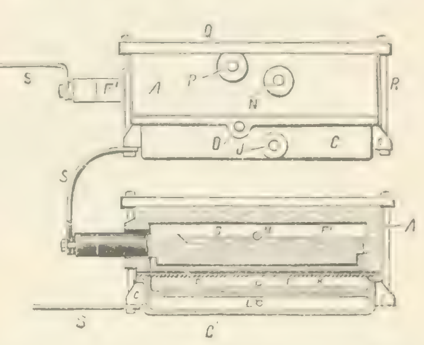
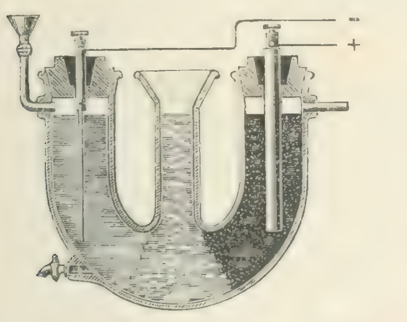


Fig. 169. Apparat von Hargreaves und Bird.



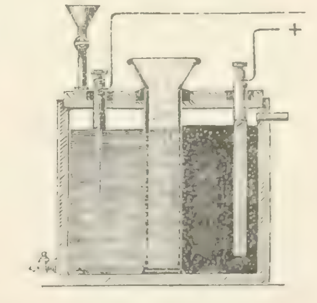


Fig. 170. Apparat von Roberts. Fig. 171.

Im zweiten Falle bedient er sich dreischenkliger oder dreitheiliger Apparate, in deren mittlere Abtheilung das Salz eingeschüttet wird, während in der einen äusseren Zelle die Kathode, in der anderen die Anode angebracht ist. Letztere besteht aus Kohlestäben und -stücken. Als Elektrolyt dient eine Lösung des in die Mittelzelle beschickten Salzes (U.S.A.P. 522615 bis 522618).

Fig. 170 u. 171 zeigt in leicht verständlicher Weise die Anordnung des Apparates.

In origineller Weise haben die Farbwerke vormals Meister,

Lucius & Brüning in Höchst a. M. (D. R. P. 73651) die Apparatenkonstruktion dahin geändert, dass der Elektrolyt zwischen den Elektroden zugeführt wird und zwar so, dass sich derselbe in einer Ebene, welche mindestens so gross ist wie die Elektrodenfläche, nach rechts und links

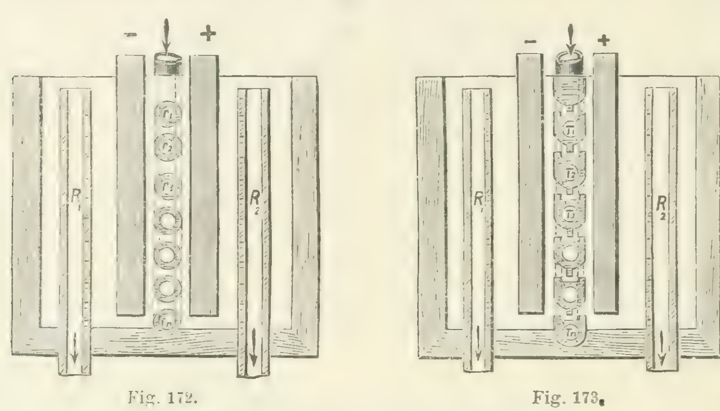


Fig. 172. Fig. 173.
Elektrolysirapparat der Höchster Farbwerke.

in zwei divergirende Ströme theilt und an den äusseren Enden der Elektroden abgeführt wird. Die zu elektrolysirende Flüssigkeit kann durch ein Rohrsystem jeder Elektrode besonders zugeführt werden und zwar so, dass die Theilung in die zwei Ströme erst beim Austritt aus dem gemeinsamen Rohre zwischen den Elektroden erfolgt, oder gleich von Anfang an durch zwei verschiedene Rohrsysteme. Die letztere Einrichtung wird sich empfehlen, falls die abgeleiteten Flüssigkeiten ohne vorherige Abscheidung der Trennungsprodukte nochmals in die Elektrodenkammer eingeführt werden sollen. In beiden Fällen entstehen in gleicher Weise zwei getrennte Flüssigkeitsströme, welche sich von einander fort auf die Elektroden zu bewegen.

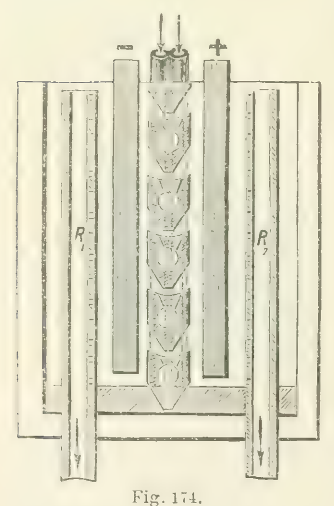


Fig. 174.
Elektrolysirapparat der Höchster Farbwerke.

Als Beispiel zeigt Fig. 172 eine solche Einrichtung. Bei derselben fliesst die Flüssigkeit aus einem hochstehenden Reservoir vermittelst zwischen den Elektroden senkrecht über einander angeordneter Röhrchen r_1 bis r_n, welche auf ihrer ganzen Länge oben mit nach rechts und links gerichteten Oeffnungen versehen sind, in die Zersetzungszelle. Die Abführung der Flüssigkeit erfolgt vermittelst zweier an den äusseren Seiten der Elektroden senkrecht angeordneter Rohre R^1 und R^2, welche auf ihrer ganzen Länge mit kleinen Löchern versehen sind. Die abfliessenden Flüssigkeiten laufen in zwei Reservoire, aus welchen dieselben in das hochstehende Reservoir geschafft werden, und wobei dieselben in den unteren Reservoiren auf ihre ur-

sprüngliche Konzentration gebracht werden. Die Fig. 173 zeigt eine Einrichtung, bei welcher die gesättigte Flüssigkeit vermittelst ausgehöhlter Tröge T_1 bis T, welche auf ihrer ganzen Länge mit kleinen Löchern versehen sind, zugeführt wird. Dabei kann die Zuführung der gesättigten Flüssigkeit auch periodisch erfolgen.

Fig. 174 zeigt die Abänderung, bei welcher die Flüssigkeit von vornherein in zwei getrennten Rohrsystemen zugeleitet wird.

Die über einander angeordneten Röhrchen etc., aus denen die Flüssigkeit divergirend in den Zersetzungsraum eintritt, werden zweck- Scheidung der Kathoden von der Anodenkammer passend möglichst

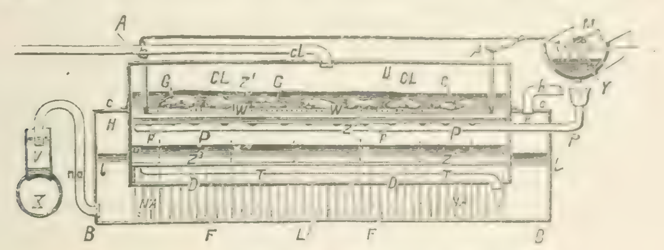


Fig. 175. Elektrolysirapparat von Carmichael.

dicht an einander angeordnet, soweit dies ohne erhebliche Erhöhung des Widerstandes geschehen kann; auch eine Ausfüllung der Zwischenräume zwischen den Röhrchen durch osmotische Schichten etc. ist unter Umständen zweckmässig.

Für die technische Ausführung empfiehlt es sich, die zu elektrolysirende Flüssigkeit ein System von über einander stufenweise angeordneten Zersetzungskammern passieren zu lassen.

Dasselbe Prinzip verfolgt auch Carmichael (U. S. A. P. 518710), löst die Aufgabe indessen in ganz abweichender Weise. Die neben-

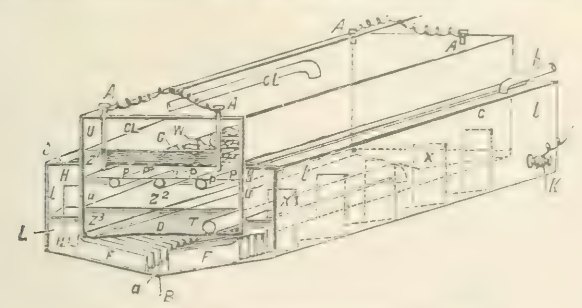


Fig. 176. Elektrolysirapparat von Carmichael.

stehende Abbildung (Fig. 175 und 176) zeigt ein Zersetzungsgefäss von rechteckigem Grundrisse. Dasselbe besteht aus einem Doppelkasten, von welchem der obere mit U, der untere mit L bezeichnet ist. Beide Abtheilungen sind durch ein muldenförmig nach der Mitte zu eingebogenes Diaphragma aus mit Cement oder ähnlichem hydraulischem Mörtel überzogenem Faserstoffe oder Gewebe (Asbest) von einander getrennt. Der obere Kasten, welcher aus Glas, Steinzeug, Schiefer etc. hergestellt ist, enthält die Anode, die in diesem Falle aus groben Stücken Retorten-

graphit besteht. Platindrähte W, welche die Graphitbrocken tragen und bei A an die Hauptleitung angeschlossen sind, versehen die Stromzuleitung. Der untere eiserne Kasten L und besonders dessen gewellter oder mit Ritzen F versehener Boden B dient als Kathode. Die Bodenritzen bilden das Lager für Diaphragma und Anodenkasten, welcher letztere ausserdem noch seitlich durch die Stützen x in seiner Stellung gehalten wird. K ist eine Verbindungsschraube für die Stromleitung.

Der Anodenkasten U hängt vermittelst eines Flansches in dem Deckel c des etwas weiteren Kathodenkastens L, so dass durch die Seitenwände u und l und den Deckel c während des Betriebes unten durch Flüssigkeit geschlossene Kammern H gebildet werden.

Als Elektrolyt dient eine starke Kochsalzlösung, welche bis zu einer Höhe von einigen Centimetern über den Anoden im Apparate gehalten wird. Bei Beginn der Elektrolyse wird an der Anode Chlor entwickelt, welches sich in dem Raume CL des Kastens U sammelt und durch das Rohr cl abgeleitet wird. Ein Theil des Chlors bleibt stets in der Flüssigkeit gelöst. Im Kathodenraum L bildet sich Natriumhydroxyd und Wasserstoff, welcher letztere aus den Kammern H durch Rohrleitungen h abgeführt wird.

Mit der Anreicherung der Lösung im Kathodenraume an Aetznatron vermehrt sich auch die Neigung einer Diffusion dieses Hydrates durch das Diaphragma hindurch in den Anodenraum, während Chlor kaum in merklicher Weise nach unten zu gehen bestrebt ist. Nach kurzer Betriebsdauer werden sich daher mehrere in ihrer chemischen Zusammensetzung und Dichte von einander verschiedene Schichten in der Flüssigkeit gebildet haben. Die oberste Schicht Z^1 unmittelbar über der Anode besteht aus einer mit Chlor gesättigten Salzlösung; es folgt die von Aetznatron noch freie Salzlösung der Zone Z^2; auf dieser die Schicht Z^3 mit einer durch diffundirtes Aetznatron verunreinigten Salzlösung. Unterhalb des Diaphragmas besteht die Schicht NA aus konzentrirter Aetznatronlösung. Diese Schichten sollen nun während der Arbeit nach Möglichkeit erhalten bleiben. Zu dem Zwecke wird durch das in die Zone Z^2 verlegte Rohr P mit Oeffnungen p in dem Maasse wie die Elektrolyse fortschreitet, Salzlösung zugeführt, welche ihrerseits durch das Gerinne Y zu der Apparatreihe gelangt. Durch ein an einer drehbaren Welle M befindliches Schöpfrohr N wird die erforderliche Menge Lösung durch das Trichterrohr E im Boden des Gerinnes dem Rohre P zugeführt. Die Flüssigkeitszonen Z^3 und NA sind durch ein Rohr T, welches durch das Diaphragma hindurchgeführt ist, mit einander verbunden. Das Diaphragma hat also wesentlich den Zweck, den Wasserstoff seitlich abzulenken; derselbe muss, damit die Flüssigkeit in U höher erhalten bleibt als in L, aus h unter einem gewissen Drucke entlassen werden. Aus na fliesst die Aetznatronlauge ab, welche von jedem Apparate in einen Stutzen V der Rohrleitung X abgeführt wird.

Im Jahre 1891 schlug Sinding Larsen vor, statt der bis dahin gebrauchten eisernen Kathoden solche von Quecksilber zu verwenden, eine Neuerung, welche dann von ihm und Anderen mehrfach bei Konstruktionen von Apparaten zur Elektrolyse von Chloralkalien verwendet worden ist.

Um die Art, wie Sinding Larsen dabei von dem flüssigen Metalle Gebrauch macht, zu zeigen, soll hier ein neuerer Apparat, welcher sich durch Einfachheit und bequeme Handhabung auszeichnet, beschrieben werden.

Derselbe (D. R. P. 82254 vom 21. Jan. 1896 cf. auch D. R. P. 78906) besteht aus einem länglichen Metallgefässe *A* (Fig. 177 bis 179), (aus Z. f. angew. Ch. 1896. 728), welcher durch Querwände *B* in drei Abtheilungen getheilt ist, die jedoch durch die kleinen Spalten *W* mit

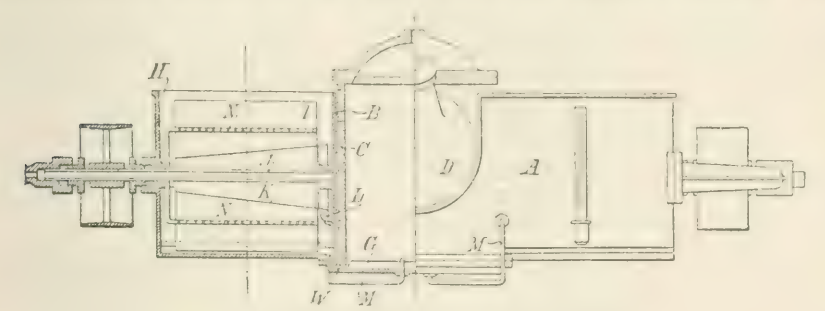


Fig. 177. Elektrolysirapparat von Sinding Larsen.

einander in Verbindung stehen. Innerhalb des mittleren Raumes befindet sich die elektrolytische Zelle *C*, welche aus nichtleitendem Materiale besteht und unten offen ist. Die Zelle besitzt eine Nische *D*, in welche das zu zersetzende Salz, z. B. Chlornatrium, eingebracht wird, so dass die Lösung stets konzentrirt bleibt. Durch den Rohransatz *E* kann das an den Elektroden entwickelte Gas abgesaugt werden. Die Anoden *F* hängen frei; das die Kathode bildende Quecksilber befindet

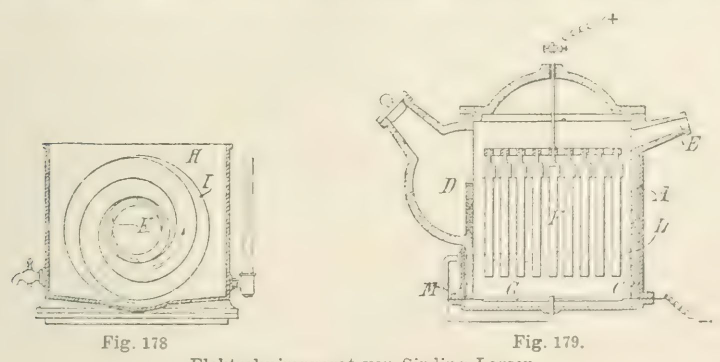


Fig. 178 Fig. 179.
Elektrolysirapparat von Sinding Larsen.

sich am Boden des mittleren Raumes und wird daselbst von dem Bleche *G* in Form einer sehr dünnen Schicht gehalten; es füllt auch die Spalten *W* aus und tritt durch diese in die Waschräume *H* ein, deren Boden jedoch derart gestaltet ist, dass das Quecksilber bezw. Amalgam sich wesentlich nur in der Mitte sammeln wird. In den Waschräumen *H* ist eine aus Blech mit amalgamirter Oberfläche hergestellte Trommel *I* auf einer hohlen Trommel *J* gelagert. Diese Trommel besteht aus zwei spiralig gebogenen Blechen, die in eine

centrale, kegelförmige Trommel K zusammenlaufen. Wenn die Welle in der Richtung des Pfeiles sich dreht, wird das am Boden der Zersetzungszelle befindliche Amalgam an der amalgamirten Oberfläche der Trommel haften, durch die Bewegung der letzteren durch die Zersetzungsflüssigkeit geführt werden und sein Alkalimetall an die Flüssigkeit abgeben, während das Quecksilber wegen der Form der Trommel allmälig gehoben und in die kegelförmige Trommel befördert werden wird. Das weitere Ende der letzteren ragt ausserhalb der übrigen Trommel etwas heraus gegen die Scheidewand B, an welcher eine etwas geneigte Rinne L angegossen ist. An diese schliesst sich das Rohr M, das in der Mitte des Bodens der elektrolytischen Zelle einmündet. Das von der Trommel an die Rinne L abgegebene Quecksilber fliesst also durch Rohr M in die Zelle C zurück.

Die Waschflüssigkeit wird durch die hohle Welle eingeführt. An diese schliessen sich die gelochten Vertheilungsröhren N, die sich achsial zwischen den Spiralwänden der Trommel erstrecken, so dass neue ungebrauchte Flüssigkeit von innen nach aussen bewegt wird.

Von unseren Abbildungen zeigt Fig. 177 den Apparat in vertikalem Längsschnitt und in Vorderansicht; Fig. 178 und 179 sind Querschnitte durch den Waschraum bezw. den Elektrodenraum.

Von gutem Erfolge begleitet ist das Verfahren von H. Y. Castner, Direktor der Aluminium Company in Oldbury. Dasselbe ist ausgezeichnet dadurch, dass nur eine ganz geringe Menge Quecksilber gebraucht wird. Das Bad besteht aus drei, nach unten zu durch schmale, den Boden entlang gehende Oeffnungen in den Zwischenwänden verbundenen Zellen. Der Boden ist mit Quecksilber bedeckt, wodurch also die Zellen hydraulisch abgeschlossen werden. Durch die horizontal liegenden Kohleanoden tritt der Strom in die äusseren Zellen, durch die Chlornatriumlösung zum Quecksilber und durch dieses in die innere Zelle, in der die Alkalilauge sich befindet, durch welche er zu der ebenfalls horizontal angeordneten Eisenkathode geht. Die Salzlösung cirkuliert kontinuirlich durch die äusseren Abtheilungen, wo sie elektrolysirt wird und kehrt dann zu Saturatoren zurück, wo sie wieder mit Salz beschickt wird (Elektricity **1894**. 287; Engl. P. 16046).

Das sich bildende Amalgam wird zwecks Zerlegung in seine Bestandtheile nach einer zweiten Abtheilung gebracht, aus welcher das regenerirte Quecksilber wieder zurück nach der ersten Abtheilung gelangt.

Diese Cirkulation des Amalgams bezw. Quecksilbers zwischen den einzelnen Zellabtheilungen wird dadurch erreicht, dass man die elektrolytische Zelle Kippbewegungen machen lässt. Zu diesem Zwecke ruht z. B. (Fig. 180) (D. R. P. 77064) das hintere Zellenende auf einstellbaren Gelenkspitzen oder Schneiden B, das vordere Ende dagegen auf Excentern F; durch die Rotation dieser letzteren wird die Zelle abwechselnd gehoben und gesenkt, und das Amalgam bezw. Quecksilber von der einen Abtheilung nach der anderen unter der diese trennenden

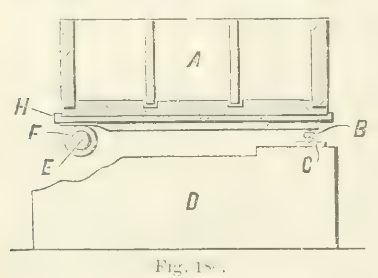


Fig. 180.
Castner's Elektrolysirapparat.

Scheidewand hinwegbewegt. Bei einer Quecksilberhöhe von 3 mm auf dem Boden der Gefässe soll das auf den Excentern lagernde Apparatende um 3 mm über und 3 mm unter die wagerechte Lage geschaukelt werden. Es findet eine derartige Regelung der Geschwindigkeit der umlaufenden Excenter statt, dass Zeit verbleibt, während deren das Amalgam bezw. Quecksilber in das Niveau gelangen kann.

Castner giebt an, dass er mit diesem Verfahren einen Nutzeffekt von 88 bis 90 % erzielt, dass Hypochlorite nicht gebildet werden und die Anoden sich wenig abnutzen. Die aus den Kathodenräumen kommende Lauge enthält 20 % Aetznatron und liefert beim Eindampfen ein Natron von 99,5 %. Das Chlor besitzt eine Reinheit von 95 bis 97 %.

Castner hat auch ein Verfahren ersonnen und Apparate konstruirt, bei welchen Diaphragmen nicht vorhanden sind und mit welchen chemisch reines Aetzalkali gewonnen werden soll (D. R. P. 88 230). Er verwendet Zellen, die hinter einander geschaltet und mit einander nur durch flüssiges Metall elektrisch verbunden sind; dieses Metall wird in beständiger Bewegung gehalten, um das in der ersten Zelle, aus der das Chlor gasförmig entweicht, niedergeschlagene Alkalimetall in die zweite Zelle überzuführen, in welcher das durch das Quecksilber und Alkalimetall gebildete Amalgam als Anode wirkt und in Gegenwart von Wasser das Alkalimetall unter Bildung von Alkalihydrat abgiebt.

Castner stellte dabei folgende Ueberlegung an: Wenn es sich z. B. um die Herstellung von reinem Aetznatron aus Chlornatrium handelt, so muss eben so viel Natrium in einer gewissen Zeit in der ersten Zelle gefällt werden, als in der zweiten Zelle in derselben Zeit frei wird, da, wenn kein Natrium in dem Quecksilber vorhanden ist, während sich dieses in der zweiten Zelle befindet, eine Oxydation des Quecksilbers, d. h. schwer wiegende Verluste eintreten würden. Nun ist in der zweiten — Aetznatron- — Zelle die Wirksamkeit stets 100 %; in der ersten — Chlorid- — Zelle dagegen ist es in Folge der theilweisen Zersetzung des Wassers oder in Folge der Wiedervereinigung eines Theils des Natriums praktisch unmöglich, eine Wirksamkeit von 100 % zu erzielen; deshalb ist es zur Verhinderung der Oxydation des Quecksilbers wesentlich, dass mehr Strom durch die erste als durch die zweite Zelle tritt. Das lässt sich nun in verschiedener Weise erreichen. 1. Indem man den Strom eine Zeit lang nur durch die erste Zelle treten lässt, bis eine gewisse Menge Natrium abgeschieden worden ist, worauf der Strom so lange durch beide Zellen geleitet wird, bis fast das ganze Natrium, welches sowohl während dieser Zeit gebildet, wie vorher in dem Quecksilber niedergeschlagen worden, in der zweiten Zelle zur Abgabe gelangt ist; alsdann wird in derselben Weise fortgefahren.

2. Durch Verwendung von zwei Dynamos, deren gesammter Strom durch die erste Zelle geht, während nur ein Theil des Stromes die zweite Zelle passirt.

3. Durch Anwendung eines Hauptstromkreises und Kurzschliessung eines Teiles desselben. Es ist zweckmässig, den Strom so zu regeln, dass stets ca. 0,2 % Natrium in dem Amalgam erhalten bleiben.

Die E.M.K., welche in der ersten Zelle zur Zersetzung des

Chlornatriums in Chlor und Natrium erforderlich ist, ist theoretisch ca. 3 Volt, während die in der zweiten Zelle durch die Zersetzung des Natriumamalgams erzeugte E.M.K. theoretisch 0,7 Volt beträgt. Im praktischen Betriebe werden mit einem Strome von etwa 4 Volt und 450 Amp. gute Resultate erzielt, und der Unterschied in dem Strome, welcher durch die erste Zelle geht, gegenüber dem die zweite Zelle durchfliessenden muss natürlich derart bemessen bezw. geregelt werden, dass er der in der ersten Zelle erzielten Wirksamkeit entspricht.

Die auf Grund dieser Ueberlegung konstruirte Apparatur kommt in den beistehenden Abbildungen (Z. f. angew. Ch. **1896**. 625) zum Ausdruck. In Fig. 181 und 182 ist die viereckige Zelle *A* durch eine undurchlässige Scheidewand *B* in zwei Kammern bezw. Abtheilungen A_1 und A_2 getheilt. Der untere Theil der Zelle ist bei *D* rund ausgeführt und der Boden durch eine Metallplatte *E* geschlossen, unter welcher ein hohler Raum oder Wassermantel *F* vorgesehen ist, dem durch Rohre $G\,G_1$ Wasser oder ein anderes Kühlmittel zugeführt wird. Die elektrische Verbindung der Bodenplatte *E* ist mit E_1 bezeichnet. Durch die Scheidewand *B* geht eine Spindel *H*,

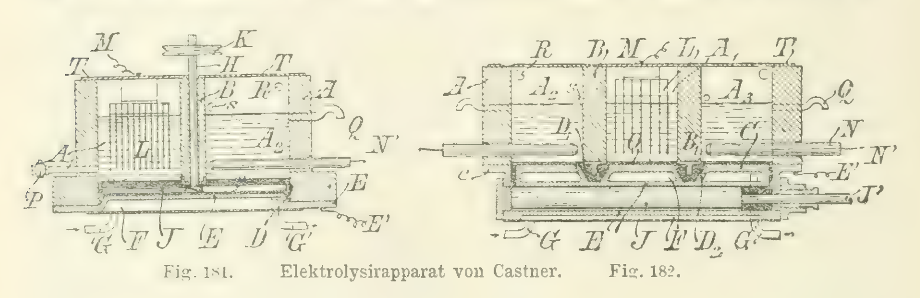


Fig. 181. Elektrolysirapparat von Castner. Fig. 182.

welche unten mit radialen Schraubenblättern *J* und oben mit einer Antriebsscheibe *K* ausgestattet ist. Die negativen Elektroden *L* sind zusammengespannt, in der Kammer A_1 aufgehängt und an die Leitung *M* angeschlossen. Die positive Elektrode *N* tritt in die Kammer A_2 hinein und ist an die Leitung N_1 angeschlossen, die sich in zwei Arme $N_2\,N_3$ theilt. Die Scheidewand *B* ist bei B_1 mit einem Metallschuh versehen, der aber den Boden der Zelle nicht berührt. Mit *O* ist die Schicht Quecksilber oder anderes flüssiges Metall oder eben solche Legirung bezeichnet. Die Abtheilung A_1 ist mit einem mit Abschlussorgan *P* ausgestatteten Auslasse versehen, während der Auslass für die Flüssigkeit aus A_2 mit *Q*, der für Gas mit *R* und der Einlass für die Flüssigkeit nach A_2 mit *S* bezeichnet ist. Beide Kammern oder Abtheilungen sind durch Glas- oder andere Platten *T* abgedeckt.

Man kann auch zwei undurchlässige Scheidewände anbringen und erhält dann drei Kammern, die am Boden mit einander kommuniziren, der durch einen mit Kanälen versehenen Metallkörper geschlossen wird. In den Metallboden werden dann drei Cylinder angeordnet, die durch Kolbenstangen in geeigneter Weise bewegte Kolben aufnehmen. Dadurch wird das Quecksilber wechselweise derart in die Cylinder eingezogen und aus ihnen herausgedrückt, dass eine Cirkulation des Quecksilbers in den drei Kammern stattfindet.

Nachdem die Zelle mit Quecksilber bis zum Stande O beschickt worden, bewirkt diese Quecksilberschicht zusammen mit der Scheidewand B und dem Metallschuh B_1, der durch das Quecksilber unmittelbar amalgamirt wird, eine vollständige Trennung der aufzunehmenden Lösungen. Die Abtheilung A_1 wird mit Wasser oder einer verdünnten Hydroxydlösung und A_2 mit einer gesättigten Kochsalzlösung gefüllt. Alsdann wird das Rührwerk J langsam in Drehung versetzt und durch die Rohre G und G_1 Wasser durch den Mantel F treten gelassen. Um nun Natrium in dem Quecksilber zu belassen, ist der Stromkreis dadurch zu schliessen, dass N_1 und E_1 (Fig. 181) an die entsprechenden Dynamoklemmen etwa eine Stunde lang angeschlossen werden, worauf diese Verbindung zu unterbrechen und der Strom von N_1 nach M ca. 9 Stunden lang treten zu lassen ist.

Nach Beschickung und Inbetriebsetzung des Apparates wird in A_2 Chlor abgegeben und durch die Oeffnung R in einen geeigneten Sammler geführt. Die Lösung, welche durch zeitweises Zusetzen von Salz gesättigt erhalten wird, kann abgezogen und durch eine frische von Hypochloriten und Calciumsulfat freie Lösung ersetzt werden; wenn

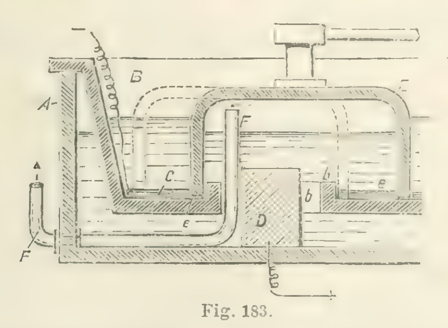


Fig. 183.
Kellner's Elektrolysirapparat; senkrechter Schnitt durch eine Zelle.

sich diese Stoffe in erheblicher Menge in der Chloridlösung befinden, so stören sie die erfolgreiche Durchführung des Verfahrens.

Da die Lösung in A_2 zu Anfang des Betriebes nur wenig Aetznatron enthält, so ist der Widerstand zunächst hoch, fällt aber bald mit Zunahme der Konzentration erheblich. Beim kontinuirlichen Betriebe wird, nachdem die Lösung in A_1 eine gewisse Konzentration erreicht hat, letztere dadurch erhalten, dass in die Abtheilung im Verhältniss der Bildung des Aetznatrons langsam Wasser eintreten gelassen wird, während bei P eine Aetznatron- (bezw. Kali-) Lösung von gleichmässiger Konzentration in ständigem Strome abgezogen wird, aus der man durch Eindampfen chemisch reines Aetznatron gewinnt.

Castner giebt noch andere Apparatenkonstruktionen an, die alle das gleiche Prinzip zur Grundlage haben.

Hervorragend thätig auf diesem Gebiete ist Kellner, von dessen Arbeitsweisen einige mitgetheilt sein mögen. Er arbeitet in dem folgenden Apparate (D. R. P. 80212) mit ruhenden Quecksilberkathoden.

Durch einen Glockenschieber werden die Quecksilberschichten abwechselnd in den Elektrolysenraum und dem Amalgamzersetzungs-

raum gebracht, ohne dass sie sich von der Stelle bewegen. Von nachstehenden Figuren zeigt die erste (Fig. 183) einen senkrechten Schnitt durch eine Zelle des Apparates; die zweite (Fig. 184) ist ein Längsschnitt durch den gesammten Apparat; Fig. 185 ist ein Horizontalschnitt nach der Linie *y* bis *y* in der vorigen Figur; und die Abbildungen

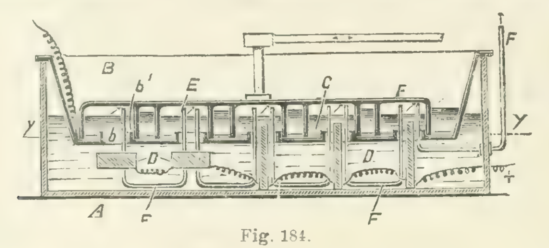


Fig. 184.
Kellner's Elektrolysirapparat; Längsschnitt.

186 und 187 sind Schnitte durch die Glocke bei zwei verschiedenen Ausführungsformen.

Der Apparat besteht aus dem Behälter *A* zur Aufnahme des Elektrolyts und aus einem in diesen Behälter eingesetzten oder einge-

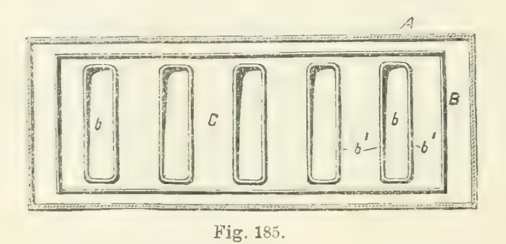


Fig. 185.
Kellner's Elektrolysirapparat: Horizontalschnitt.

hängten Trog *B*, welcher im Boden Oeffnungen *b* besitzt, die von überhöhten Rändern *b'* umgeben sind, wodurch die den Boden des Troges bedeckende, als Kathode fungirende Quecksilberschicht *C* am Ausfliessen durch die Oeffnungen *b* verhindert wird. Im Elektrolysen-



Fig. 186. Fig. 187.
Kellner's Elektrolysirapparat; Schnitte durch die Glocke.

raume des Behälters *A* sind die Anoden *D* horizontal oder vertikal angeordnet, welche im letzteren Falle auch durch die Oeffnungen *b* in den Trog *B* hineinreichen können. Jede der Trogöffnungen ist durch eine Glocke *E* aus Glas, Steinzeug, Porzellan, Ebonit oder dergl. nicht leitendem Materiale überdeckt, welche mit ihrem freien Rande ins Quecksilber taucht und eine grössere Breite als die Oeffnung *b* hat,

so dass sie um ein gewisses Maass über diese Oeffnung hin und her bewegt werden kann, wobei der nach aufwärts vorstehende Rand E' diese Bewegung begrenzt. Die Glocke umschliesst so den mit Behälter A kommunizirenden Zersetzungsraum und bildet eine den Strom nicht leitende Scheidewand zwischen diesem und dem Bildungsraume des Troges B, der oberhalb der den Verschluss bildenden Quecksilberkathode C mit Wasser, Säure oder einem anderen Körper, an welchen das Kathion gebunden werden soll, gefüllt wird.

Im Rande der Glocke oder im Boden des Troges sind Schlitze oder Ausschnitte e bezw. b^2 angebracht, damit bei der Verschiebung der Glocke durch den auf dem Boden des Troges B gleitenden Rand das Quecksilber nicht verdrängt wird.

Ein Gasableitungsrohr F führt aus dem Zersetzungsraume nach ausserhalb des Schlittens A; die Anode D und die Quecksilberkathode C stehen mit den Poldrähten der Elektricitätsquelle in Verbindung.

Bei grösseren Apparaten werden sämmtliche Glocken vortheilhaft zu einem mit Zwischenwänden versehenen, im Troge B hin und her schiebbaren Deckel vereinigt, wobei die Räume zwischen je zwei Glocken durch seitliche Oeffnungen mit dem Troge kommuniziren. Die Gasableitungsrohre F werden dann so angeordnet, dass das gebildete Gas durch die Glocken der Reihe nach hindurchgeführt und aus der letzten Glocke abgeleitet wird.

Der Apparat funktionirt in folgender Weise: Der den Behälter A und die Zersetzungsräume füllende Elektrolyt, z. B. Kochsalzlösung, wird durch die unter den Glocken E vor sich gehende Elektrolyse zerlegt, das entwickelte Chlorgas wird durch Rohr F abgeleitet, während sich das Natrium mit dem innerhalb der Glocken E auf einer Seite der Anoden befindlichen Quecksilber amalgamirt.

Werden nun die Glocken nach links in die punktirt gezeichnete Stellung verschoben, so gelangt dadurch die ruhende Quecksilberkathode mit dem Amalgam in den Bildungsraum des Troges, welcher z. B. mit Wasser gefüllt ist: das Amalgam wird zerlegt und Natriumhydroxyd gebildet. Gleichzeitig gelangt durch die Verschiebung der Glocken der vorher ausserhalb ihrer linksseitigen Scheidewände, also im Bildungsraume befindliche Theil der Quecksilberkathode in den Zersetzungsraum und bewirkt die Amalgamation des in letzterem beständig abgespaltenen Natriums.

Werden die Glocken wieder nach rechts zurückgeschoben, so gelangt das links von den Anoden befindliche Quecksilber mit Amalgam zur Auflösung in den Bildungsraum des Troges und damit in den Wirkungsbereich des Wassers; andererseits das rechts von den Anoden befindliche Quecksilber, dessen Amalgam inzwischen zerlegt worden ist, wieder in den Zersetzungsraum zu neuer Amalgambildung.

Bei einer anderen Konstruktion entfernt C. Kellner (D. R. P. 86567) das Quecksilber mit dem gebildeten Amalgam aus der Zersetzungszelle und bringt es in von dieser getrennte Zellen, welche mit je einer besonderen Elektrode versehen sind und durch Serienschaltung unter sich auf ein vom Zersetzungsstrome unabhängiges Potential gebracht werden können. Die Zersetzungszellen a (Fig. 188 bis 190 [Z. f. angew. Chem. **1896**. 323]), in welchen das Metallsalz durch den Strom gespalten wird, sind von den Bildungszellen $b b_1$ . . . ., d. h. jenen Räumen,

in welchen das als Kathode verwendete Quecksilber das amalgamirte Metall, z. B. Kalium oder Natrium, abgeben soll, vollständig getrennt. Um eine elektrische Verbindung zwischen Zersetzungs- und Bildungszelle hintanzuhalten, darf das übergeführte Quecksilber nicht zusammenhängen, was beispielsweise dadurch erreicht werden kann, dass das aus der Zersetzungszelle *a* durch Rohr *c* ausfliessende Quecksilber, welches in dieser Zelle die Kathode *k* gebildet hat, in einen getheilten Kipptrog *d* fliesst, um durch abwechselnde Entleerung der einen oder anderen

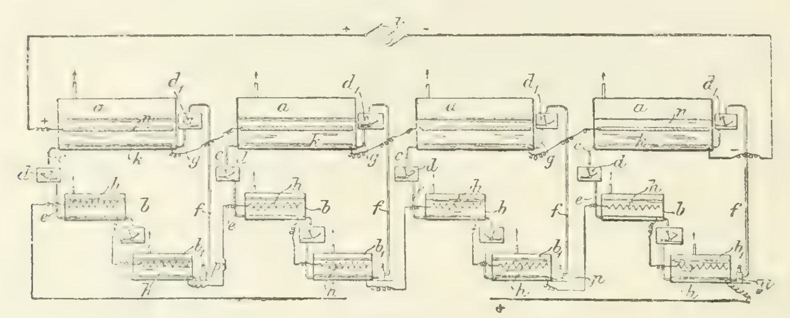


Fig. 188. Elektrolysirapparat von Kellner.

Trogabtheilung in das Zuflussrohr *e* der Bildungszelle *b* übergeführt zu werden. Diese Bildungszelle steht mit der zweiten Zelle b_1, gegebenenfalls diese mit einer dritten u. s. w. auf gleiche Art in Verbindung, während aus der letzten Bildungszelle das Quecksilber in die zugehörige Zersetzungszelle *a* zurückgeführt wird, wozu die Rohre *f* und *g* und eine eingeschaltete Pumpe *p*, sowie ein Kipptrog d_1 dienen.

Sämmtliche Zersetzungszellen *a* bezw. deren Kathoden *k* und Anoden *n* können parallel oder hinter einander geschaltet sein: die



Fig. 189. Fig. 190.
Elektrolysirapparat von Kellner.

Bildungszellen $b\,b_1$ der einzelnen Zersetzungszellen sind dagegen in der Weise hinter einander geschaltet, dass dem durch das Quecksilber mitgeführten Amalgam in jeder dieser Zellen eine besondere Elektrode *h* entgegengestellt ist, wobei das Amalgam der ersten Zelle *b* mit der Elektrode der zweiten Zelle b_1 und das Amalgam dieser Zelle mit der Elektrode *h* der nächsten Zelle verbunden ist u. s. w.

Von der eigens zu diesem Zwecke mit niederer Spannung arbeitenden, von der Hauptdynamo *i* unabhängigen Stromquelle *l* wird nun durch alle hinter einander geschalteten Bildungszellen $b\,b_1$, $b\,b_1$ . . . ein Strom gesendet, welcher die Wasserzersetzung beschleunigt und in Folge dessen das Quecksilber von dem Metalle befreit. Die Bildungszellen können jedoch auch zufolge des in ihnen durch die Wechselwirkung der Elektroden *h* und des Amalgams erzeugten Stromes als Stromquelle zur Leistung äusserer Arbeit benutzt werden, in welchem Falle natür-

lich die Dynamo l wegfällt und andere Zersetzungszellen eingeschaltet werden können.

Kellner hat weiter Apparate (D. R. P. 85360 vom 15. Dezember 1894) konstruirt, mit welchen er „die langgesuchte Lösung des Problems der Elektrochemie gefunden zu haben glaubt, indem sie der Industrie ein Mittel schafft, mit vertikal angeordneten, unendlich einfachen, dauerhaften und betriebssicheren Apparaten ohne Anwendung eines Diaphragmas (einer grösseren Scheidewand) die vollständige Spaltung von Metallchloriden unter ganzer Ausnutzung des elektrochemischen Aequivalents der Energie durchführen zu können". Die Fig. 191 und 192 veranschaulichen einen in cylindrischer Form ausgeführten Apparat in senkrechtem Schnitt und in der Draufsicht bezw. im wagerechten Schnitt. Die Fig. 193 bis 195 zeigen den mit schraubengangförmigen Rinnen zur Führung des Quecksilberstreifens versehenen Cylinder in perspektivischer Ansicht und einen Theil desselben in senkrechtem und

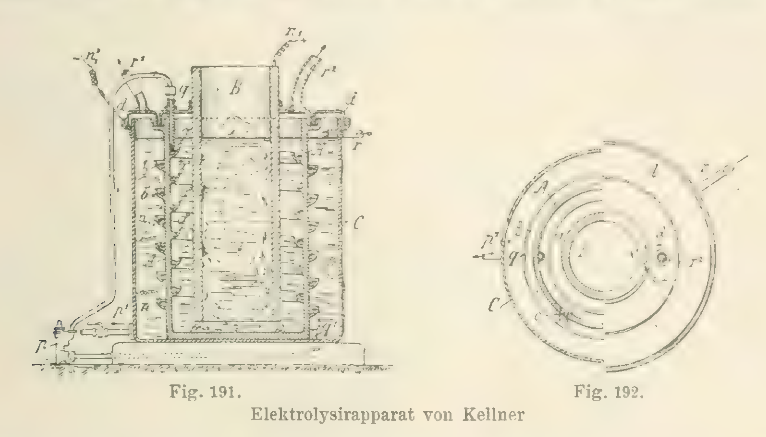


Fig. 191. Fig. 192.

Elektrolysirapparat von Kellner

wagerechtem Schnitte. Die Fig. 196 bis 198 zeigen in Ansicht, senkrechtem und wagerechtem Schnitte eine zweite Ausführungsart in flacher Form, welche hauptsächlich dazu dient, in bereits vorhandenen Apparaten statt des Diaphragmas eingesetzt zu werden. Die Fig. 199 bis 201 zeigen eine weitere Ausführungsform des Apparates in Oberansicht, senkrechtem Schnitte und eine Sonderansicht der hiebei verwendeten Rinne, wobei die streifenförmige Quecksilberschicht im Gegensatze zu den beiden früheren Ausführungsformen beiderseitiger Einwirkung ausgesetzt ist (von beiden Seiten bestrahlt wird) und daher mit grösster Stromdichte arbeitet.

Bei den in Fig. 191 bis 195 dargestellten Apparaten ist A ein aus Porzellan oder Steingut hergestellter Cylinder, welcher mit zahlreichen schraubengangartigen Ringen $a, a', a'' \ldots b, b', b'' \ldots$, von denen der Uebersichtlichkeit wegen nur einige gezeichnet sind, versehen ist, durch welche das Quecksilber in Form eines schmalen Streifens läuft. Diese Rinnen sind am Cylinder A (Fig. 193) derart angeordnet, dass die die ungeraden Schraubengänge bildenden Rinnen an der Innenseite, die die geraden Schraubengänge bildenden an der Aussenseite des Cylinders verlaufen, wobei die inneren in der Zersetzungszelle liegenden Rinnen mit den in der Bildungszelle befindlichen äusseren Rinnen je

durch eine in der Cylinderwandung hergestellte schlitzförmige Oeffnung oder einen Spalt *c* verbunden sind.

In dem Cylinder *A*, dessen oberster Rinne *a* das Quecksilber durch ein Rohr *q* zugeführt wird, sind eine oder mehrere geeignete Anoden *B* vortheilhaft in Cylinderform eingesetzt, welche mit dem zu zerlegenden festen Salz gefüllt werden, so dass dieses nicht in die Quecksilberrinnen

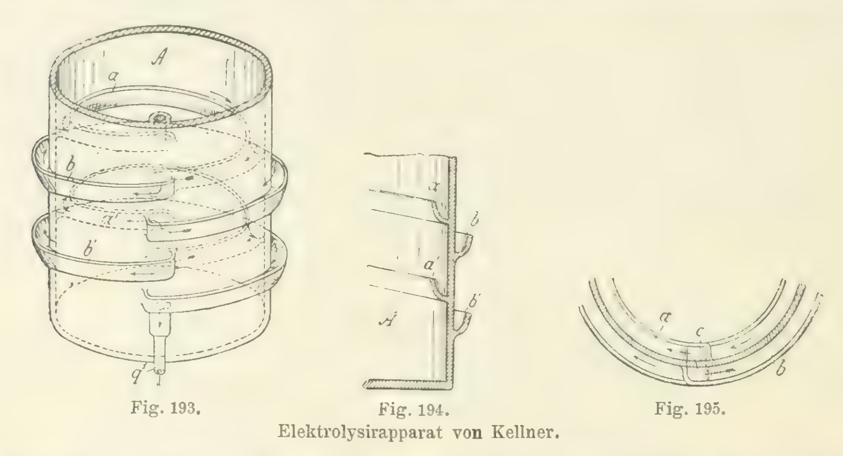


Fig. 193. Fig. 194. Fig. 195.
Elektrolysirapparat von Kellner.

gelangen, dagegen, von unten in die Lösungsflüssigkeit übertretend, letztere beständig anreichern kann. Das Ganze wird in ein Gefäss *C* eingestellt, welches denjenigen Körper enthält, an den das abgeschiedene Kathion gebunden werden soll, z. B. Wasser, und mit einem Deckel *d* geschlossen ist. *r* ist das Eintrittsrohr für das Wasser oder eine andere Reaktionsflüssigkeit und r_1 und r_2 sind Gasableitungsröhren für Wasserstoff- und Chlorgas.

Die Anode *B* ist mit dem positiven Poldrahte n_1 und das Quecksilber mit dem negativen Poldrahte n'_1 einer Stromquelle verbunden.

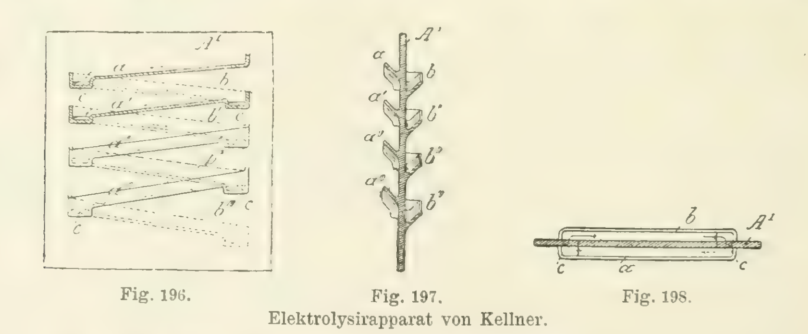


Fig. 196. Fig. 197. Fig. 198.
Elektrolysirapparat von Kellner.

Wenn der Widerstand des langen Quecksilberstreifens bei der bedeutenden Stromabfuhr ein bereits bemerkbarer sein würde, so erscheint es angezeigt, diesen die Schraubenlinie bildenden Quecksilberstreifen an verschiedenen Stellen seiner Länge mit dem negativen Pole der Elektricitätsquelle zu verbinden. Zu dem Zwecke wird des Gefäss *C* selbst aus Eisen angefertigt und mittelst der Drähte *n* mit dem Quecksilber

an verschiedenen Stellen leitend verbunden, während es selbst diese so gesammelten Ströme durch den Draht n'_1 zum Dynamo zurückführt, wie das in Fig. 191 links unten zu ersehen ist.

Der Apparat wirkt nun in folgender Weise: Soll z. B. Aetznatron und Chlor oder Aetznatron, Ammoniak und Chlorgas aus Koch-

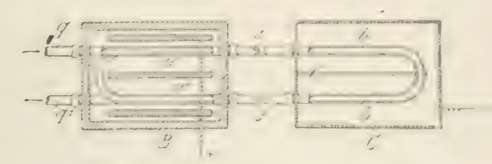


Fig. 199. Elektrolysirapparat von Kellner.

salz dargestellt werden, so lässt man in die oberste innere Rinne a Quecksilber ein; aus der in der Zersetzungszelle befindlichen Kochsalzlösung wird nun nach Stromschluss Natrium an das Quecksilber abgegeben, um während des Laufes des Quecksilbers durch den zweiten, an der Aussenseite des Cylinders A liegenden Schraubengang b sofort an das

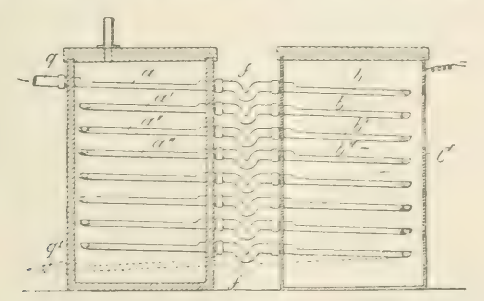


Fig. 200. Elektrolysirapparat von Kellner.

im Bildungsraume befindliche Wasser bezw. die Natriumnitratlösung unter Bildung von Aetznatron bezw. auch Ammoniak abgegeben zu werden. Das vom Amalgam befreite Quecksilber gelangt unmittelbar darauf in den nächsten inneren Schraubengang a', amalgamirt sich wieder mit Natrium, führt das Amalgam wieder in die Bildungszelle,

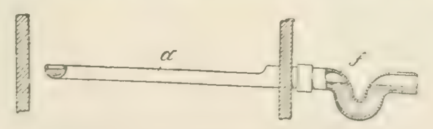


Fig. 201. Elektrolysirapparat von Kellner.

um es in dem äusseren Schraubengange b' abzugeben u. s. f., und gelangt schliesslich in reinem Zustande durch Rohr q^1 aus dem Apparate zu einer Pumpe p oder einer sonst geeigneten Hebevorrichtung, durch welche es wieder dem Rohre q und dadurch der obersten inneren Rinne a zwecks neuerlicher Reaktion zugeführt wird.

Die konzentrirte Natronlauge wird aus Gefäss C durch Rohr p_1 abgelassen, während Rohr r_1 den gebildeten Wasserstoff oder das Ammoniak und Rohr r_2 das Chlor abführt.

Durch die beschriebene Anordnung der Quecksilberrinnen ist eine vollständige Abdichtung des Zersetzungsraumes gegen den Bildungsraum a priori geschaffen. Wird darauf aber kein Gewicht gelegt, so kann statt des Cylinders *A* auch eine isolirende Wand A^1 zur Trennung der beiden Räume benutzt werden, wie dies die Fig. 196 bis 198 zeigen. Diese Wand enthält auf beiden Seiten die nach entgegengesetzten Richtungen geneigten und durch Schlitze *c* verbundenen Rinnen *a a′ . . . b b′ . . .*, so dass das Quecksilber nach einer flach gedrückten Schraubenlinie oder im Zickzackwege abwechselnd durch den Zersetzungs- und Bildungsraum geht. Diese Anordnung eignet sich namentlich für bereits bestehende mit Diaphragmen arbeitende elektrolytische Apparate, da an Stelle des Diaphragmas nur die Wand A^1 eingesetzt zu werden braucht.

Für sehr grosse Apparate empfiehlt sich die in den Fig. 199 bis 201 angegebene Ausführungsform. Bei dieser sind die Rinnentheile *a a′ . . .* und *b b′ . . .* in von einander vollständig gesonderten Behältern — Zersetzungsbehälter und Bildungsbehälter — angeordnet und durch gebogene, ausserhalb dieser Behälter liegende Rohre *f* mit einander verbunden. Das durch Rohr *q* zugeführte Quecksilber kreist daher nur in einem halben Schraubengange zwischen drei gegenpoligen Elektroden und ist hiebei von beiden Seiten der Wirkung dieser Elektroden ausgesetzt, so dass also nur die Hälfte des Quecksilbers erforderlich wird, während die Leistung dieselbe ist, wie bei den früher beschriebenen Anordnungen.

Die Versuche, ganz ohne Diaphragma zu arbeiten, haben mehrfach zu guten Resultaten geführt. Fig. 202 und 203 giebt in Vertikal-

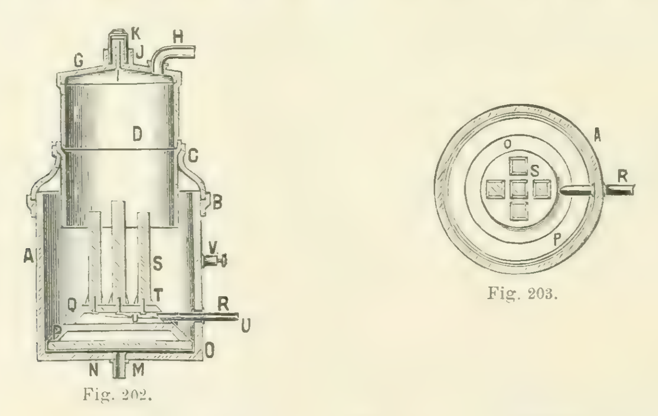


Fig. 202. Fig. 203.

Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien ohne Diaphragma.

und Horizontalquerschnitt den diaphragmenlosen Apparat der Union Chemical Cie. (H. Lake, Engl. P. 23436).

Der eiserne Flüssigkeitsbehälter *A* ist an seinem oberen Rande mit einer Muffe *B* versehen, in welche die Stützen *C* eingreifen; letztere halten eine Thonglocke *D*, welche auch aus zwei zusammengefügten Stücken *E* und *F* bestehen kann. Eine Haube *G* schliesst die Glocke oben ab; in dieselbe wird durch die mit Muffe *J* und glockenförmigem Deckel *K* versehene Oeffnung *I* die Salzlauge eingegossen, während eine

zweite Oeffnung H das Chlor abzuführen bestimmt ist. In dem Boden von A befindet sich das Abflussrohr M; dann ist eine Drahtnetzschicht N und auf diese eine Stahlplatte O eingelegt. Auf letzterer liegen die mit konischen Flanschen versehenen Thonplatten P und Q, von denen die letztere eine Anzahl vertikal stehender, kräftiger Kohlestäbe S trägt. Durch in Q angebrachte Oeffnungen sind paraffinirte Kohlestifte T hindurchgeführt, welche die Stäbe S halten und auch Verbindung mit dem Stromzuleitungskabel U herstellen sollen. Der Raum unter Q, sowie das den Leiter U umhüllende Rohr R sind mit Isolirmasse, z. B. einer Mischung aus Paraffin und Guttapercha, gefüllt. Die Stäbe S bilden die Anode, das Gefäss A die Kathode dieser Zersetzungszelle. Zur Stromableitung kann durch die an A angebrachte Schraubenklemme V Verbindung mit der Stromquelle hergestellt werden.

Zum Gebrauche wird A bis über den unteren Rand der Glocke D mit Salzlösung gefüllt. Nach Einschaltung des Gefässes in den Stromkreis wird das Rohr H mit einer Saugpumpe verbunden, um das an

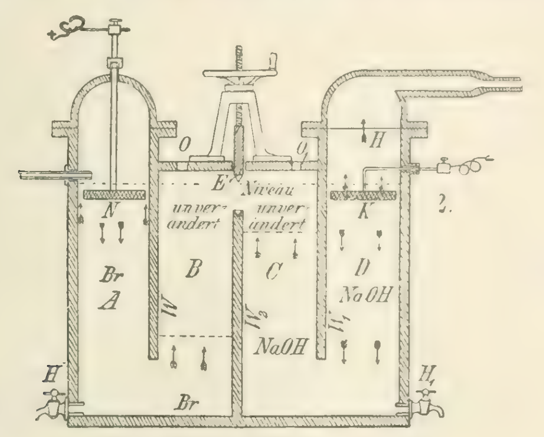


Fig. 204. Elektrolysirapparat von Bein.

den Anoden S sich bildende Chlor gasförmig aus dem Apparate zu entfernen; das an den Innenwandungen von A sich bildende Natronhydrat soll nach unten sinken und nach Filtration durch das Drahtnetz N aus dem Rohre M abfliessen.

Um die Verbindungsvorrichtung zwischen Anoden und Leitungsdrähten zu schützen, wird schliesslich noch empfohlen, auch die unteren Enden der ersteren zu paraffiniren und auf der Platte Q mit Paraffin oder anderem Isolirmateriale zu umgiessen.

Die schwierige Lösung der Diaphragmenfrage und die Verwendung von Quecksilber umgeht W. Bein (D. R. P. 84547) in einem Apparate, welcher auf folgenden Wahrnehmungen beruht. Die bei der Elektrolyse einer leitenden Lösung entstehenden Zersetzungsprodukte bleiben bei Ausschluss von Diaphragmen, so lange der Strom hindurchgeht, in der Nähe der Elektroden, wofern man durch passende Anordnung der letzteren dafür Sorge trägt, dass nicht etwa durch das grössere oder geringere spezifische Gewicht der entstehenden Verbindung und durch das damit verbundene Herab-

sinken oder Hinaufsteigen derselben, durch aufsteigende Gasblasen, durch starke örtliche Temperaturerhöhungen u. s. w. Wirbelströmungen in der Lösung hervorgerufen werden; die so angehäuften Zersetzungsprodukte sind durch eine aus der unveränderten Flüssigkeit bestehende Trennungsschicht getrennt. Bein hat nun beobachtet, dass während des Stromdurchganges keine praktisch merkliche Mischung der Zersetzungsprodukte mit der scharf hervortretenden trennenden Schicht stattfindet, und dass dasselbe noch selbst bei geringen mechanischen Störungen zu beobachten ist. In dem Maasse als die Elektrolyse fortgesetzt wird, wird auch die Trennungsschicht schmaler, trotzdem tritt eine Vermischung aber nicht ein. Wird nun die Elektrolyse nur bis zu dem Zeitpunkt fortgesetzt, in welchem die scharfe Trennungs- bezw. Grenzschicht, die durch Indikatoren äusserlich bemerkbar gemacht werden kann, eben verschwinden will, und in diesem Augenblicke der zur Elektrolyse benutzte Apparat durch eine undurchlässige, in die Flüssigkeit einzusetzende Wand an der Stelle der neutralen Zwischenschicht in zwei von einander vollständig getrennte Theile geschieden,

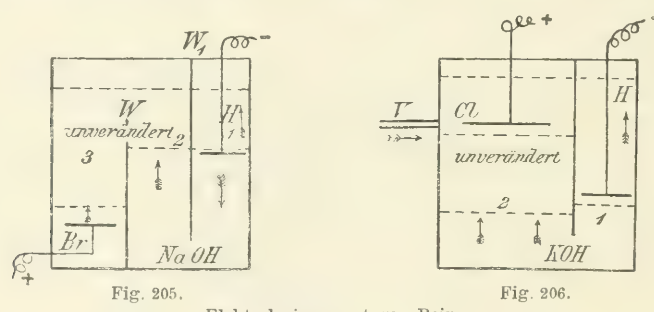


Fig. 205. Fig. 206.

Elektrolysirapparat von Bein.

so erhält man die Zersetzungsprodukte in technisch reinem Zustande. Eine derartige Grenzschicht müsste sich auch bei geeigneter Apparatenanordnung bei Anwendung von Diaphragmen bilden. Das ist aber deshalb nicht der Fall, weil in Folge der durch die porösen Trennungswände bedingten Diffusion oder richtiger Endosmose dauernd lokale Strömungen entstehen, welche die Grenzschicht zerstören.

Dieses Verfahren der Elektrolyse soll sich z. B. mit dem in Fig. 204 (Z. f. angew. Chem. 1896. 74) im Querschnitt dargestellten Apparate ausführen lassen. Derselbe ist durch zwei nicht bis zum Boden reichende undurchlässige Wände W und W_1 und durch eine solche mittlere W_2, die vom Boden ausgehend nicht bis an den Deckel reicht, in vier mit einander verbundene Abtheilungen A, B, C, D getheilt, in welchen der Stromdurchgang von der Anode N zur Kathode K ohne Hinderniss stattfindet. Die beiden inneren Räume B und C können durch eine herablassbare Wand E von einander getrennt werden, so dass dann der Apparat in zwei mit einander nicht mehr verbundene Abtheilungen $A + B$ und $C + D$ getheilt ist. Wird in diesem Apparate Bromnatrium zerlegt, so sinkt das an der Kathode gebildete Natronhydrat zunächst in D wegen seines spezifischen Gewichtes zu Boden. Sobald dasselbe aber nach C übertritt, tritt die Bildung der Grenzschicht gegen das unzersetzte Bromnatrium ein. Gleichzeitig scheidet

sich an der Anode Brom aus, welches zuerst zu Boden sinkt, um dann in *B* aufzusteigen und dort die Grenzschicht entstehen zu lassen. In diesem Falle ist die Grenzschicht leicht zu erkennen. Sobald dieselbe bis zur Oberkante der Trennungswand vorgeschritten ist, wird *E* herabgelassen. Durch zwei durch Oeffnungen *O* und O_1 im Deckel eingeführte Heber wird die geringe Menge unzersetzte, in *B* und *C* über der Grenzschicht stehende Bromnatriumlösung abgelassen, und dann werden durch Oeffnen der Hähne *H* und H_1 die reinen Zersetzungsprodukte gewonnen.

Dieses Verfahren lässt sich, um den Widerstand der zu elektrolysirenden Lösung möglichst zu verringern, was in technischer Beziehung von grösster Wichtigkeit ist, noch in folgender Weise vereinfachen. Bei der Elektrolyse von Bromnatrium und überhaupt immer dann, wenn die entstehenden Zersetzungsprodukte beide spezifisch schwerer sind als der Elektrolyt, kann auch die in Fig. 205 skizzirte Anordnung getroffen werden. Es sind nur zwei trennende Wände *W* und W_1 vorhanden: die Anode befindet sich in *3* am Boden, die Kathode in *1* nahe der Oberfläche der Flüssigkeit. Das Brom sammelt sich in *3* an und steigt sehr langsam in die Höhe. Die in *1* entstehende Natronlauge sinkt allmälig zu Boden, tritt nach *2* über, und sobald die Oberkante von *W* erreicht wird, werden die Produkte getrennt. Die Anordnung der Kathode gestattet, dass der Wasserstoff, ohne in dem Stromkreise Störungen durch mechanisches Durcheinanderwirbeln der Schichten hervorzurufen, entweicht.

Unterscheiden sich die beiden bei der Elektrolyse entstehenden Zersetzungsprodukte durch ihr spezifisches Gewicht, so dass das eine nach oben steigen, das andere nach unten sinken würde; handelt es sich also z. B. um die Elektrolyse von Chlorkalium und Cyankalium, wo Chlor und Cyan als Gase entweichen und Kalilauge zu Boden sinken würde, oder um die Elektrolyse von Rhodankalium, wo die spezifisch leichtere Rhodanwasserstoffsäure aufsteigen und die Kalilauge wiederum niedersinken würde, so kommt (Fig. 206) nur eine trennende Wand zur Anwendung. Die gebildete Kalilauge steigt allmälig von *1* nach *2* auf. Die Grenzschicht wird gebildet durch eine allmälig in *2* nach oben steigende Schicht unzersetzten Salzes, welche, sobald sie in die Nähe der Elektrode kommt, wo eine Störung stattfinden würde, durch Einschieben eines seitlich angebrachten Verschlussstückes *V* von der Lauge getrennt wird.

Das erörterte Verfahren soll sich mit grossem Nutzen auf die Verarbeitung aller natürlichen und künstlichen Salzsoolen, auf die Elektrolyse der Stassfurter Abraumsalze — wobei die Erdalkalien als Hydrate ausfallen —, überhaupt zur Verarbeitung fast aller löslichen Salze verwenden lassen.

Ein ähnlicher Gedanke hat Stoermer (D. R. P. 89902 vom 8. Dezember 1894) zur Konstruktion eines einfachen, gut arbeitenden Apparates geführt, in welchem er die Oberflächenschicht der Quecksilberkathode als eine bestimmt abgesonderte Haut erhält, die in vollkommener Ruhe verbleiben, während gleichzeitig die darunter liegende Hauptmasse des Quecksilbers in steter Bewegung gehalten werden kann. Dadurch verhindert man eine grössere Ansammlung von Amalgam in der Berührungsfläche und schafft ein energisches Absorptionsvermögen der

Quecksilberkathode. Ob diese letztere in Bewegung oder in Ruhe ist, bleibt dabei gleichgültig: im ersteren Falle wird das Verfahren ein kontinuirliches, im letzteren muss periodisch gearbeitet werden.

Zur Ausführung des Verfahrens dient am geeignetsten eine in das Quecksilber versenkte durchbrochene Platte oder ein Drahtgewebe, die in Bewegung gehalten werden, ohne die Oberfläche des Quecksilbers zu durchbrechen. In Fig. 207 ruht z. B. die Quecksilberkathode D auf dem Boden des elektrolytischen Behälters A, und in ihr versenkt befindet sich eine durchlochte Platte M, die von einer an der Welle P hängenden Excenterstange N getragen und in auf- und abgehender Bewegung gehalten wird, ohne durch die Oberfläche des Quecksilbers zu dringen oder so heftig bewegt zu werden, dass die Oberflächenhaut durchbrochen wird. T sind die Anoden und C ist eine am Boden des Behälters liegende flache Metallscheibe, mit welcher der

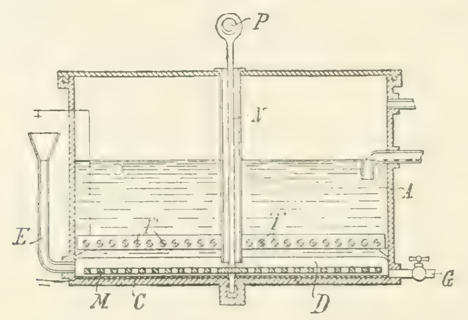


Fig. 207. Elektrolysirapparat von Stoermer.

negative Draht verbunden ist. Das Quecksilber wird durch E eingelassen und fliesst bei G als Amalgam ab; dies kann von Zeit zu Zeit geschehen, oder es kann auch ein langsamer Strom von Quecksilber durch den Apparat fliessen. Die Einrichtung lässt natürlich mannigfache Variationen zu.

In anderer Weise verhütet Koch (D. R. P. 90637 vom 22. November 1895) die Zersetzung des gebildeten Amalgams durch die Salzlösung. Er lässt nämlich starke Gummiplatten sich unaufhörlich über die Kathodenoberfläche hin- und herbewegen und streicht dabei das gebildete Amalgam sogleich ab, während eine entsprechende Menge Quecksilber gleichzeitig zufliesst.

Abweichend von den bisher besprochenen Verfahren, erzeugt Leon Hulin (Elektrochem. Z. 1897. 73) Aetzalkali durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von Chloralkali und Chlorblei, wobei er eine Bleialkalilegirung erhält, die durch Auslaugen Aetzalkali und Schwammblei (oder durch eine besondere Behandlung Bleisuperoxyd) liefert. Sein Apparat besteht aus einem gusseisernen Tiegel, der von einer Hülle aus schlecht leitendem Materiale umgeben und dessen Innenwände mit einer isolirenden Ausfütterung versehen sind, während auf dem Boden sich das als Kathode dienende Blei befindet. Die Anoden bestehen aus Kohle. Als Elektrolyt dient ein bestimmtes Gemisch von Alkalichlorid und Chlorblei. Letzteres ersetzt sich während der Elektrolyse dadurch, dass offene Recipienten aus Kohle oder feuerfestem

Stein, die metallisches Blei enthalten, in das Bad tauchen und durch einen Kohlestab so mit der Anode verbunden sind, dass sie von einem Bruchtheil des Stromes durchflossen, und diesem entsprechende Mengen Blei in Chlorblei übergeführt werden. Ein Tiegel braucht ca. 7 Volt und 7500 Ampère pro Quadratmeter. Trotz der ungünstig hohen Stromdichte soll der Prozess wegen sehr günstigen Verlaufes der Elektrolyse rentabel sein, indem man per Pferdekraftstunde der Dynamomaschine 81 g Chlor und 54 g Natrium erhält. Die Bleinatriumlegirung enthält in der Regel 23 bis 25 % Natrium; sie stellt ein sprödes, graues, dunkelblau schimmerndes Produkt dar. Das Verfahren ist in der Papierfabrik Matrussière fils et Forest in Modane in Anwendung und soll demnächst zu Grenoble in einer 5000 PS. starken Wasserkraftanlage zur Anwendung kommen.

Wie stellen sich nun die Kosten der elektrolytischen Gewinnung von Chlor und Aetzalkali bezw. Alkalikarbonat? Es ist darüber manches bekannt geworden; freilich stammen die Nachrichten von interessirter Seite und sind demgemäss nicht ganz ohne Vorsicht aufzunehmen. Das steht aber jedenfalls fest, dass der Betrieb rentabel ist.

Sehr übersichtlich stellt W. Borchers (Z. f. Elektroch. 1896. 3. 114) in verschiedenen Tabellen die Kalkulationsdaten für die elektrolytische Zerlegung der Chloralkalien und Gewinnung ihrer Produkte zusammen, wie sie die Theorie ergiebt und die Resultate, wie sie in verschiedenen praktischen Betrieben erhalten sind. Die Ergebnisse beziehen sich auf 1 elektrische Pferdekraft und 1 Jahr ununterbrochenen Betriebes (360 Tage zu je 24 Stunden). Die Preise der fraglichen Produkte sind wie folgt angenommen:

Kochsalz, für gewerbliche Zwecke	100 kg	M.	1,60
Aetznatron (90 % NaOH) . . .	100 „	„	14,50
also reines NaOH	100 „	„	16,00
Soda, calc.	100 „	„	10,00
Soda, krystallisirt	100 „	„	4,00 bis 6,00
Chlorkalium	100 „	„	14,00
Aetzkali (75 bis 80 %)	100 „	„	41,50
also reines KOH	100 „	„	52,00
Pottasche (90 %)	100 „	„	35,00
also reines K_2CO_3	100 „	„	38,80
Chlorkalk	100 „	„	13,50

1. Verarbeitung von Kochsalz.

Theoretische Daten		Bei Benutzung von Wasserkraft M.	Bei Benutzung von Dampfkraft M.
Bei 4 V. E.M.K. pro Bad können theoretisch von 1 elektr. PS. pro Jahr	Werth	80.00	175 bis 400
verarbeitet werden:			
3468 kg Chlornatrium	-	55.50	55,50
Zur Chlorabsorption ca. 3200 kg Kalk . .	-	48.00	48,00
		183.50	285,50 bis 503

Daraus können erhalten werden entweder

2376 kg NaOH	Werth	380,16		—
und 2099 „ Chlor, entsprechend				
5247 „ Chlorkalk	„	708,34		—
		1088,50		—
	Werthsteigerung	905	bis	585

oder es können entstehen

3144 kg Soda	Werth	314,40		—
5247 „ Chlorkalk	„	708,34		—
		1022,74		—
	Werthsteigerung	839	bis	519

oder schliesslich

8493 kg Krystallsoda	Werth	339,72		—
5247 „ Chlorkalk	„	708,34		—
		1048,00		—
	Werthsteigerung	865	bis	545

Nach Kastner und Kellner		Bei Benutzung von Wasserkraft M.	Dampfkraft M.		
E.M.K. = 4 V. pro Bad; elektrochemischer Wirkungsgrad 88 bis 90 %.					
1 elektr. PS. pro Jahr	Werth	80	175	bis	400
3051 kg Kochsalz	„	48		48	
2800 „ Kalk	„	42		42	
		170	265	bis	490
Man würde daraus erhalten:					
2090 kg NaOH	Werth	334		—	
und 1847 „ Chlor, entsprechend					
4617 „ Chlorkalk	„	633		—	
		967		—	
	Werthsteigerung	797	bis	477	

Nach Hargreaves und Bird		Bei Benutzung von Wasserkraft M.	Dampfkraft M.		
E.M.K. = 3,4 V. pro Bad; elektrochemischer Wirkungsgrad 80 %.					
1 elektr. PS. pro Jahr	Werth	80	175	bis	400
3264 kg Kochsalz	„	52		52	
3000 „ Kalk	„	45		45	
		177	272	bis	497
entweder erfolgen					
2236 kg NaOH	Werth	357		—	
1975 „ Chlor, entsprechend					
4937 „ Chlorkalk	„	666		—	
		1023		—	
	Werthsteigerung	846	bis	526	
oder					
2959 kg Soda	Werth	295		—	
4937 „ Chlorkalk	„	666		—	
		961		—	
	Werthsteigerung	784	bis	464	

		Wasserkraft M.	Dampfkraft M.
oder			
8275 kg Krystallsoda	Werth	331	—
4937 „ Chlorkalk	„	666	—
		997	—
	Werthsteigerung	820	bis 500

2. Verarbeitung von Chlorkalium.

Theoretische Daten		Bei Benutzung von Wasserkraft M.	Dampfkraft M.
E.M.K. = 4 V. pro Bad			
1 elektr. PS. pro Jahr	Werth	80	175 bis 400
4422 kg Chlorkalium	„	619	619
3200 „ Kalk	„	48	48
		747	842 bis 1067
Daraus kann man erhalten entweder			
3326 kg KOH	Werth	1729	—
und 2099 „ Chlor, entsprechend			
5247 „ Chlorkalk	„	708	—
		2437	—
	Werthsteigerung	1690	bis 1370
oder			
4104 kg K_2CO_3	Werth	1592	—
5247 „ Chlorkalk	„	708	—
		2300	—
	Werthsteigerung	1553	bis 1233

Unter Zugrundelegung der bei der Kochsalzelektrolyse gemachten Erfahrungen und der Annahme einer Nutzleistung von 80 % der aufgewandten elektrischen Energie bei 4 Volt gelangt man zu folgendem Ergebnisse:

Theoretische Daten		Bei Benutzung von Wasserkraft M.	Dampfkraft M.
E.M.K. = 4 Vol. pro Bad; elekrochemischer Wirkungsgrad 80 %.			
1 elektr. PS. pro Jahr	Werth	80	175 bis 400
3537 kg Chlorkalium	„	495	495
2500 „ Kalk	„	38	38
		613	708 bis 933
Man erhält entweder			
2660 kg KOH	Werth	1383	—
1679 „ Chlor, entsprechend			
4197 „ Chlorkalk	„	566	—
		1949	—
	Werthsteigerung	1336	bis 1054
oder			
3283 kg K_2CO_3	Werth	1273	—
4197 „ Chlorkalk	„	566	—
		1839	—
	Werthsteigerung	1269	bis 944

Diese Kalkulationszahlen sind nicht als absolute zu nehmen, denn es sind bei ihrer Aufstellung manche Ausgabeposten wie die Ueber-

führung der elektrolytischen Produkte in Verkaufswaare etc. nicht in Anschlag gebracht. Sie geben aber ein anschauliches Bild von der Rentabilität der elektrolytischen Arbeitsweise. Es sei auch besonders auf die nach dem Faraday'schen Gesetze selbstverständlichen günstigeren Ergebnisse der Zersetzung von Chlorkalium gegen Chlornatrium hingewiesen, die sich die deutsche Technik von vornherein zu Nutze gemacht haben.

Phosphor

wird in neuerer Zeit ebenfalls mit Hülfe des elektrischen Stromes in grossen Mengen gewonnen. Die Methode beruht auf der Reduktion von Phosphaten durch Kohle unter Zusatz von Sand oder Kaolin als Schlackenbildner mittelst der durch den Voltabogen erzeugten hohen Temperatur. Die Verfahren unterscheiden sich in der Konstruktion der zur Verwendung kommenden „elektrischen Oefen", sowie der für die Reaktion herbeigezogenen Salze. So verwendet z. B. Desjardin als Phosphat Natriumphosphat, Readmon Calciumphosphat u. s. w. Nach diesen Abänderungen erfährt die Ausführung der verschiedenen Verfahren natürlich auch mehr oder weniger erhebliche Modifikationen. Die grössten Mengen Phosphor produzirt zur Zeit das Verfahren von Parker, Robinson und Readman; deshalb soll dieses allein etwas eingehender besprochen werden. Nach Parker werden die Phosphate entweder mit Schwefelsäure aufgeschlossen oder es wird einfach Calciumphosphat, mit Kohle und Sand oder Kaolin gemischt, in einen elektrischen Ofen gebracht, welcher die Zuführung eines indifferenten Gases (z. B. Leuchtgas) und die Abführung des gebildeten Phosphors gestattet. Der die Reaktionshitze liefernde elektrische Lichtbogen spielt zwischen Kohleelektroden. Bevor der Strom geschlossen wird, verdrängt man die Luft aus dem Apparate durch einen indifferenten Gasstrom, welcher noch den Zweck hat, den nöthigen Druck zur Austreibung des gebildeten Phosphors zu liefern. Bald nach Stromschluss treten unter heftiger Reaktion Phosphordämpfe auf, welche unter Wasser in Kupfergefässen kondensirt werden. Nach Beendigung der Destillation wird die Schlacke abgestochen und neues Beschickungsmaterial durch einen Trichter dem Ofen zugeführt. Die Erfinder, welche mit einer Art Cowles-Ofen arbeiten, erhielten aus eisenfreien Phosphaten 86% des darin enthaltenen Phosphors.

Die neue Phosphorfabrik zu Wedensfield (England), welche nach diesem Verfahren arbeitet, soll heute schon mehr Phosphor fabriziren als alle anderen Fabriken der Welt zusammen.

Joudrin (J. d. Pharm. et de Chem. **1897**. 3) hat darauf aufmerksam gemacht, dass man mit der Gewinnung von Phosphor gleichzeitig die von Calciumkarbid verbinden könne, wenn man Tricalciumphosphat mit überschüssigem Kohlepulver elektrisch erhitzt. Nach der Gleichung

$$Ca_3P_2O_8 + 14\ C = P_2 + 3\,CaC_2 + 8\ CO$$

erhält man Phosphor, Calciumkarbid und Kohlenoxyd. Man soll 80% der theoretischen Phosphorausbeute erhalten können.

Der auf elektrischem Wege dargestellte Phosphor ist rein weiss und von vorzüglicher Reinheit.

Ein vortrefflicher Versuchsofen findet sich in der Z. f. Elektroch. 1897. 4. 16 abgebildet.

Karbide.

Die meisten, vielleicht auch alle Metalle und viele Nichtmetalle vermögen bei höherer Temperatur sich mit Kohlenstoff zu vereinigen und **Metallkarbide, Metallkarburete, Metallkarbüre** zu bilden. Das Verbindungsverhältniss ist ein ausserordentlich wechselndes, je nach den Bedingungen kann man die verschiedenst zusammengesetzten Karbide erhalten, so dass es wohl gerechtfertigt ist, dieselben den Legirungen zuzuzählen; dass sich unter diesen auch konstant, im Verhältnisse der Aequivalentgewichte zusammengesetzte Karbüre finden, ist für diese Klassifikation ja kein Hinderniss.

Diese Metallkarburete sind für die Metallurgie von grosser Bedeutung; denn ihre Beimischung beeinflusst die Eigenschaften der Metalle in oft sehr hohem Grade. Man braucht ja nur an die verschiedenen Eisensorten zu denken und an den Einfluss des gebundenen Kohlenstoffs auf die Härte, Festigkeit, Schmelzbarkeit, Schmiedbarkeit, Dehnbarkeit u. s. w. des Metalles, um sich die Bedeutung der Karbüre für die Metallurgie zu vergegenwärtigen.

Ganz allgemein wächst mit dem Gehalte an legirtem Kohlenstoff die Härte des Metalles, in der Regel auch die Schwerschmelzbarkeit; die chemische Bindung des Kohlenstoffs giebt sich dadurch zu erkennen, dass die Karbüre beim Uebergiessen mit Wasser oder Säuren — sofern sie dadurch zersetzt werden — Kohlenwasserstoffe entwickeln. Das hat Moissan zu der Hypothese Veranlassung gegeben, dass manche Erdöllager ihre Existenz der Einwirkung von Wasser auf Karbide verdanken.

Diese Karbide haben in neuester Zeit ein grosses Interesse in den weitesten Kreisen erregt, da einige derselben, die man, sei es neu entdeckt, sei es zum ersten Male in grösseren Mengen hergestellt hat, mit Eigenschaften begabt sind, welche sie befähigt erscheinen lassen, einen bedeutenden Einfluss auf gewisse Industrien, ja auf das tägliche Leben auszuüben.

Die meisten dieser neu gewonnenen Karbide verdanken ihre Entstehung den Versuchen, Metalloxyde mittelst Kohle bei hoher durch Elektricität erzeugter Temperatur zu Metallen zu reduziren — Versuchen, die an sich nicht neu sind, und die schon vor einer Reihe von Jahren Borchers zu der Ueberzeugung geführt haben, dass es keine nicht reduzirbaren Metalloxyde giebt, dass sie vielmehr alle durch Kohle desoxydirt werden können, wenn man nur die Temperatur hoch genug steigert. Diese letztere Bedingung kann man oft nur erfüllen, wenn man die hohe Temperatur des elektrischen Lichtbogens zu Hülfe nimmt, und dieser ist denn auch die Darstellung der neuen Karbide zu danken. Die ganze eigenartige Reaktion setzte natürlich auch ganz originelle Ofenkonstruktionen voraus und es ist wohl am Platze, einen solchen elektrischen Schmelz- und Reduktionsofen kurz zu beschreiben. Es sei dafür derjenige gewählt, den der französische Chemiker Moissan zu seinen vielen auf diesem Gebiete erzielten Erfolgen verwendet hat (Moissan, Compt. rend. 117. 679), Fig. 208.

Als Herd verwendet Moissan einen Kalksteinblock, in welchen

eine rechteckige Vertiefung hineingeschnitten ist: die Wandungen derselben sind mit ca. 10 mm dicken Magnesiaplatten belegt, auf welche ebenso dicke Kohleplatten liegen. Durch zwei gegenüberliegende Seitenwände sind zwei kräftige Kohlestäbe eingeführt; die Kohleausfütterung des Schmelzraumes ist an diesen Stellen so weit ausgebrochen, dass die Elektroden nicht berührt werden und dass an dieser Stelle auch kein Lichtbogen überspringen kann. Rechtwinklig zu den Elektroden, doch etwas tiefer, ist horizontal oder mit einer Steigung bis zu 30° ein Kohlerohr durch eine dritte Wand eingeführt; in diesem Rohre befindet sich die zu erhitzende Substanz oder wird durch dasselbe in den Schmelzraum eingeführt. Das Ende des Rohres soll ca. 10 mm

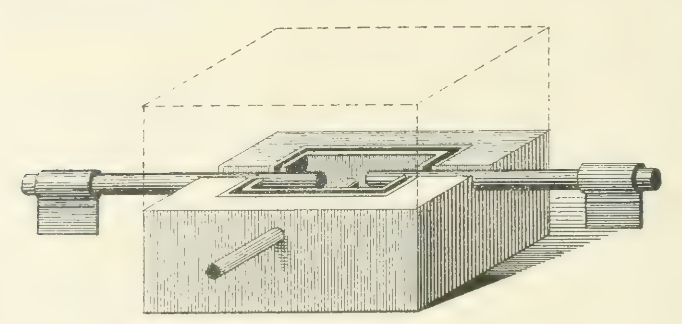


Fig. 208. Moissan's elektrischer Ofen.

unter dem Lichtbogen liegen. Der Schmelzraum wird mit einer Kohleplatte zugedeckt, auf welcher eine Magnesiaplatte ruht, worauf ein Kalksteinblock gelegt ist.

In diesem Ofen hat Moissan Temperaturen bis zu etwa 4000° erzielt und dabei eine grosse Reihe von Oxyden geschmolzen, verflüchtigt, reduzirt und selbst den Kohlenstoff zum Verdampfen gebracht; in ihm sind auch die meisten auf den folgenden Blättern beschriebenen Karbüre entstanden.

Einen solchen elektrischen Ofen kann man sich leicht selbst herstellen. F. W. Küster giebt (Z. f. Elektrochem. III. 329) dazu eine Anleitung: Man verschafft sich aus einer Baumaterialienhandlung einige grosse, möglichst sprungfreie Stücke gebrannten Kalkes und schneidet aus denselben zwei rechteckige Blöcke, was sich mit der Säge (Fuchsschwanz) sehr leicht bewerkstelligen lässt. Als Grundfläche beider Blöcke nimmt man ein Quadrat von 15—20 cm Seitenlänge, die Höhe des einen (unteren) betrage 12 cm, die des anderen etwa 14 cm. Beide Blöcke müssen gut auf einander passen. Durch die Mitte derselben werden passende Löcher für die Kohleelektroden gebohrt und endlich der obere Block mit zwei Kanälen versehen, von denen der eine, engere, zum Entweichen von Gasen, der andere zur Aufnahme eines Trichters zum Nachfüllen des Beschickungsmateriales dient. Die beistehende Figur giebt ein anschauliches Bild von dem so hergestellten Ofen, der passend mit einem Mantel von Eisenblech umgeben wird, den man mit starkem Drahte zusammenzieht. Die vertikale Anordnung der Elektroden hat vor der horizontalen mancherlei Vorzüge (Fig. 209).

Soll der Ofen in Betrieb genommen werden, so wird der Reaktions-

raum über der unteren Kohle mit der zu verarbeitenden Mischung angefüllt, worauf der obere Block aufgesetzt, die ihn durchsetzende, zweckmässig angespitzte Kohle bis zur Berührung mit der unteren niedergedrückt und der Fülltrichter mit dem Beschickungspulver ganz angefüllt wird. Dann wird der Strom geschlossen und die obere Kohle zur Erzeugung des Lichtbogens entsprechend gehoben.

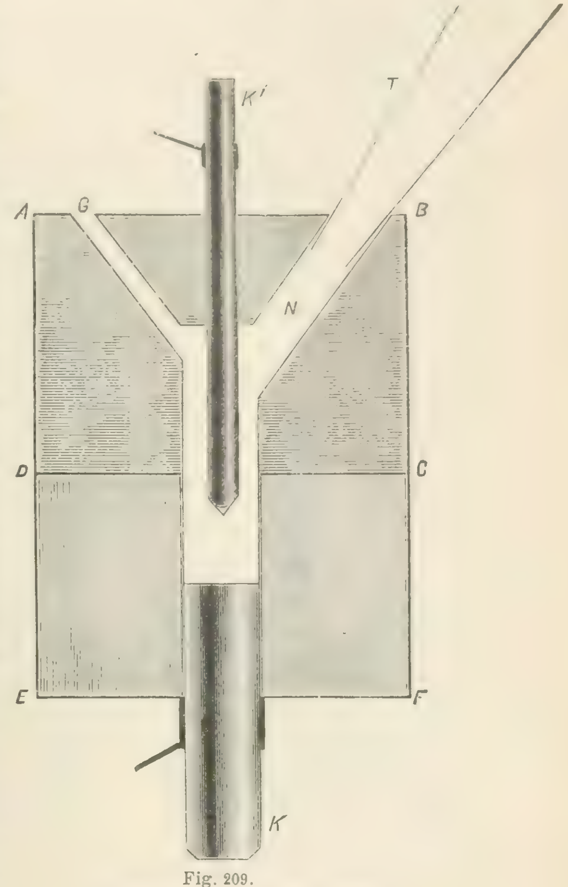


Fig. 209.
Elektrischer Ofen nach Küster.

S i l i c i u m k a r b i d, K a r b o r u n d u m SiC ist bereits im I. Bande, S. 880 dieses Handbuches abgehandelt worden.

V a n a d i u m k a r b i d VaC erhielt M o i s s a n (Compt. rend. 1896. **122**. 1297) bei 10 Minuten langem Erhitzen von Vanadiumpentoxyd mit Kohle in einer Kohleröhre unter Verwendung von Strömen von 900 Ampère und 50 Volt. Dasselbe ist krystallisirt, verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur, ritzt Quarz, wird auch von kochendem Wasser nicht angegriffen und hat das spez. Gew. 5,36.

T i t a n k a r b i d TiC entsteht (M o i s s a n, Compt. rend. **1895**. 70), wenn Titansäure in einem Kohleschiffe bei Luftzutritt mit Hülfe eines Bogens von 1200 Ampère und 70 Volt eingeschmolzen wird. Es ist krystallinisch und besitzt eine Farbe wie Bleiglanz.

Z i r k o n k a r b i d ZrC entsteht nach M o i s s a n und L a n g f e l d (Compt. rend. 1896. **122**. 651), wenn man ein mit etwas Terpentinöl angerührtes Gemisch von Zirkonerde und Kohle in Cylinder presst und diese in einer einseitig geschlossenen Kohleröhre 10 Minuten lang mit Strömen von 1000 Ampère und 50 Volt erhitzt. Das Karbid ist von grauer Farbe, metallischem Aussehen und krystallinisch. Es ist härter als Glas und Quarz, ritzt aber Rubin nicht. Es ist an der Luft unveränderlich, löst in geschmolzenem Zustande Kohlenstoff, den es beim Erkalten als Graphit wieder ausscheidet; wird von Wasser, selbst bei Dunkelrothgluth, nicht angegriffen, dagegen leicht durch Halogene, Schwefelsäure, Salpetersäure und andere Oxydationsmittel in der Wärme zersetzt.

Ein Z i r k o n k a r b i d ZrC_2 hat T r o o s t (Compt. rend. **116**. 1227) mit Strömen von 30 bis 55 Ampère und 70 Volt dargestellt.

Thoriumkarbid C_2Th ist von Troost und von Moissan (Compt. rend. 1896. **122**. 573) aus Thorerde und Kohle gewonnen worden. Dasselbe stellt eine homogene, zusammengeschmolzene, leicht spaltbare Masse dar, die aus mikroskopisch kleinen, gelben, durchsichtigen Krystallen zusammengesetzt ist und bei 18° das spez. Gew. 8,96 hat. Beim Uebergiessen mit Wasser entsteht neben kleinen Mengen flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe ein Gasgemenge, welches aus 47 bis 48,5 % Acetylen, 27,5 bis 31 % Methan, 5,5 bis 6 % Aethylen und 16 bis 18,3 % Wasserstoff besteht.

Borokarbid B_6C ist von Joly (Compt. rend. **1893**. 456) und von Moissan (Compt. rend. **1894**. 556) dargestellt worden. Letzterer erhielt es durch Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf Bor und Borverbindungen bei Gegenwart von Kohlenstoff, besonders schön, wenn er das Gemisch von Bor und Kohlenstoff in Kupfer zusammenschmolz und nachher das Kupfer mit Salpetersäure extrahirte. Es bildet dann glänzende, schwarze Krystalle vom spez. Gew. 2,51, die bei 1000° in Sauerstoff langsam verbrennen und von Chlor unter Erglühen angegriffen werden, wobei Borochlorid und Kohlenstoff entstehen. Das Borokarbid ist durch seine Härte ausgezeichnet, welche noch die des Karborundum übertrifft.

Kaliumkarbid erhielt Davy (Gilbert's Ann. d. Phys. **35**. 433) durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf Kalium und Kohle.

Lithiumkarbid C_2Li_2 wird durch Erhitzen eines Gemisches von Lithiumkarbonat mit Kohle in dem durch die Gleichung

$$Li_2CO_3 + 4\ C = C_2Li_2 + 3\ CO$$

angezeigten Mengenverhältnisse im elektrischen Ofen erhalten (Moissan, Compt. rend. 1896. **122**. 362). Man hat bei der Darstellung darauf zu achten, dass das Erhitzen unterbrochen wird, sobald die Entwickelung von Metalldämpfen beginnt; es scheint nämlich das Karbid bei hoher Temperatur flüchtig zu sein und in seine Komponenten zerlegt zu werden; bei Anwendung eines Stromes von 350 Ampère und 50 Volt dauert die Reaktion 10 bis 12 Minuten; bei 950 Ampère und 50 Volt beginnt aber schon nach 4 Minuten eine reichliche Entwickelung metallischer Dämpfe.

Das Lithiumkarbid stellt eine weisse, krystallinische, durchscheinende Masse vom spez. Gew. 1,65 bei 18° dar, die von der Luft sehr leicht angegriffen wird, sehr leicht bricht und das Glas nicht ritzt. Wasser erzeugt Acetylen und zwar liefert dabei 1 kg Karbid 587 l Gas. Fluor und Chlor wirken schon in der Kälte unter Feuererscheinung ein; Sauerstoff, Schwefel- und Selendampf bewirken unterhalb Rothgluth Entflammung; geschmolzenes Kaliumchlorat, Kaliumnitrat und Kaliumpermanganat oxydiren das Karbid unter Feuererscheinung.

Calciumkarbid.

Calciumkarbid CaC_2 ist das wichtigste Karbid, weil es wegen seiner Billigkeit und seiner werthvollen Eigenschaften ein für die Technik hervorragendes Produkt bildet. Es muss deshalb etwas eingehender besprochen werden. Das Calciumkarbid hat Davy 1836 wahrscheinlich bereits in Händen gehabt (Ann. Chem. Pharm. **23**. 144); es ist dann

1862 von Wöhler bewusst dargestellt (Ann. Chem. Pharm. **124**. 220) und seine Eigenschaft durch Wasser unter Acetylenbildung zu zerfallen erkannt worden. Wöhler's Verfahren, Erhitzen einer Calcium-Zinklegirung mit Kohle, war zu kostspielig, um im Grossen verwendbar zu sein, ebenso wie das von Travers (Proc. Chem. Soc. 1893. **118**. 15), welcher durch Erhitzen von Natrium, Chlorcalcium und Retortengraphitpulver eine 16% Karbid haltende Schmelze gewann. Moissan glückte dann die Darstellung aus Kohle und Kalk im elektrischen Ofen, eine Methode, die auch von Willson in Spray (Nordcarolina) zur Herstellung des Karbides zu technischen Zwecken benutzt wurde. Willson benutzte den nebenstehend abgebildeten Ofen (Fig. 210). Das Mauerwerk *A* umhüllt den aus Kohle hergestellten Tiegel, der die Beschickung, ein Gemisch von Kalk und Coks (Steinkohle und Anthracit sind ungeeignet) aufnimmt. Der Tiegel ruht auf einer Metallplatte *b*, um durch diese mit der Stromleitung in Verbindung gebracht zu werden. Durch den Deckel *E* wird ein kräftiger Kohlestab *C* so eingeführt, dass zwischen ihm und der Beschickung ein Lichtbogen überspringen kann. Willson's Apparat gestattete die Anwendung von Strömen von 4000 bis 5000 Ampère.

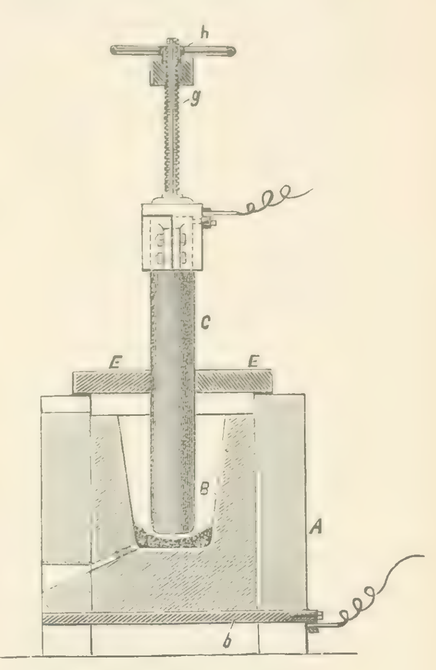


Fig. 210. Elektrischer Schmelzofen zur Gewinnung von Calciumkarbid.

Bald nachdem die Technik auf das Calciumkarbid aufmerksam geworden war, begann man auch in Europa dasselbe darzustellen. Da es zunächst an eigenen Oefen dafür ebenso fehlte, wie an Erfahrungen für den Bau derselben, benutzte man zur Herstellung des Karbids vielfach Cowles- und Héroult-Oefen, die zur Gewinnung von Aluminiumbronzen oder Aluminium gedient hatten. Man machte aber bald die Erfahrung, dass jene Oefen für eine ökonomische Darstellung des Karbids ganz ungeeignet sind. In kurzer Zeit hat sich eine eigene Technik für die Karbidfabrikation ausgebildet und besondere Ofenkonstruktionen sind vielfach entstanden. Unter den jetzt arbeitenden Oefen findet man solche mit unterbrochenem und solche mit kontinuirlichem Betriebe. Ehe wir darauf etwas näher eingehen, seien die Bedingungen festgelegt, die für eine ökonomische Karbidfabrikation erforderlich sind. Diese bestehen in der Aufrechterhaltung eines möglichst wenig schwankenden Stromes; in der Beseitigung des überaus lästigen Zerstäubens des Rohmaterials; in der Vermeidung allzu hohen Elektrodenverbrauchs und endlich in der Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute. Das Zerstäuben des Rohmaterials zu verhindern und den Elektrodenverbrauch möglichst klein zu halten — darin liegen die Hauptschwierigkeiten der Karbidfabrikation.

Die Rohmaterialien bestehen in getrocknetem und gemahlenem Coks oder Holzkohle und gepulvertem Aetzkalk, beide innig miteinander gemischt. Die Calciumkarbidfabrik zu Vernier bei Genf (L'éclairage électrique **1897**. 351) verfährt z. B. dabei wie folgt: der Coks enthält 5 % Asche und der Kalk enthält 99—95,5 % CaO. Ersterer wird in einem Poch- und Mühlenwerk zerkleinert und dann von einem aus einem mit Förderbechern besetzten endlosen Riemen bestehenden Elevator auf ein rotirendes Cylindersieb gehoben. Die durch dasselbe fallenden Coks gelangen in eine Transportschnecke, welche sie zum Trocknen in einen weiten, geneigten, innen mit Längsrippen versehenen, rotirenden Eisenblechcylinder befördert, durch welchen trockne Luft streicht. Aus dem Trockencylinder gelangt die Kohle in einen gemauerten Lagerraum. Aus diesem wird dieselbe zwecks Mischung mit Kalk durch einen Becherriemen in eine Transportschnecke befördert, in welche gleichzeitig ein zweiter von derselben Transmission angetriebener Becherriemen den pulverisirten Kalk bringt. Das richtige Verhältniss beider Materialien wird durch die verschiedene Geschwindigkeit der beiden Becherwerke hergestellt; die Mischung vollzieht sich durch die Bewegung der Transportschnecke. Auf 1000 kg Kalk kommen 900 kg Coks zur Verwendung.

Die Oefen für unterbrochenen Betrieb sind im Prinzip dem oben abgebildeten Willson-Ofen ähnlich. Sie sind charakterisirt dadurch, dass die Reaktion in einem Kohletiegel vor sich geht, der auf einer leitenden Platte montirt oder von einem leitenden Mantel umgeben ist. Tiegel und Umhüllung sind gleichzeitig eine Elektrode, während die andere durch einen in den Tiegel ragenden, verstellbaren Kohlestab gebildet wird. Da übrigens das Karbid nur in der Lichtbogenzone entsteht, so hat man im Interesse der Ausbeute dafür Sorge zu tragen, dass die Rohmaterialmischung nach und nach in die Reaktionszone gelangt. Das Karbid wird so in Form von Blöcken gewonnen, die mechanisch aus den Oefen entfernt werden müssen.

Von Interesse ist übrigens, dass nach Untersuchungen von Gin und Leleu (Compt. rend. **126**. 236) das Calciumkarbid in unmittelbarer Nähe des Lichtbogens sich dissociirt, so dass es nothgedrungen erst in einer gewissen Entfernung von demselben, wo die Temperatur schon etwas gesunken ist, entstehen kann.

Die eben skizzirten Tiegelöfen sind nicht als das Ideal der Karbidöfen anzusehen. Die Arbeit muss unterbrochen werden, damit die Tiegel erkalten können. Damit ist naturgemäss ein grosser Wärmeverlust verbunden, gleichzeitig wird auch der Verbrauch an Elektrodenkohle ein grosser werden, da mit jeder Unterbrechung die Kohlen an Widerstandsfähigkeit einbüssen.

In viel günstigerer Weise muss der Prozess sich gestalten, wenn das Reaktionsprodukt aus dem Tiegel flüssig abgestochen werden kann. So ist es in der oben angegebenen Fabrik zu Vernier z. B. der Fall. Dort bestehen die Oefen aus weiten cylindrischen Tiegeln von 1,5 m Durchmesser und 0,8 m Höhe aus gepresster Kohle, die von einem Eisenblechmantel umgeben sind. Vier Stichöffnungen sind in verschiedenen Höhen angebracht, mittelst deren man den geschmolzenen Ofeninhalt aus verschiedenen Höhen des Ofens abziehen kann. Oben sind die Oefen mit einem cylindrischen Aufsatze aus Eisenblech zum

Einfüllen der Beschickung versehen. Jeder Ofen wird mit 6000 Amp. und 57 Volt betrieben, beansprucht also fast 500 PS. Jede der in die einzelnen Tiegel eintauchenden Elektroden wird durch Vereinigung von 6 Kohleblöcken von 1,5 m Länge und 13 : 23 cm Dicke gebildet, deren Gesammtquerschnitt 1794 qcm und deren Gewicht bis zu 390 kg beträgt. Besondere Klemmen drücken die metallenen Stromzuführungen gegen die Kohleflächen. Die Oefen sind transportabel und laufen auf Rollen; während des Betriebes stehen sie über Vertiefungen, damit bei etwaigem Durchschmelzen eines Ofens kein Unheil geschieht. Mit diesen Oefen lässt sich ein kontinuirlicher Betrieb aufrechterhalten.

Ebenso mit dem folgenden von Tenner konstruirten, der das Ziel in anderer Weise erreicht (D. R. P. 88364).

Wie die Abbildung Fig. 211 (Z. f. angew. Ch. 1896 609) zeigt, ruht der Boden des Ofens auf einem auf Schienen laufenden Wagengestelle *A* und kann somit beliebig ausgewechselt werden. Er besteht aus einer starken Eisenplatte *a*, auf welche eine ca. 20 cm hohe Schicht *k* von Elektrodenkohle oder Coks — mit Steinkohlentheer — aufgebracht wird, so dass sie die Herdsohle bildet. Sie ist mit den stromzuführenden Kabeln *p* des einen Dynamopols verbunden und fungirt gleichzeitig als Elektrode. Auf diese Elektrodensohle wird das aus einer gleichförmigen Mischung von Kohle und Kalk bestehende Beschickungsmaterial nicht früher, als bis der Ofen geschlossen, zusammengestellt und in Betrieb gesetzt ist, mittelst mechanischer Zuführungsvorrichtung allmälig aufgeschüttet. Entsprechend der Vermehrung der Schichthöhe bezw. zur Regelung müssen die oberen, zu einem Bündel vereinigten, mit den Speisekabeln *q* an geeigneten metallenen Fassungen verbundenen Elektrodenkohlen *b* gehoben werden, zu welchem Zwecke dieselben in aufziehbarer Aufhängung mit Spindelantrieb angeordnet sein können. Eine Beschickungsöffnung ist bei *c* an der jenseitigen Ofenwand kenntlich gemacht. Die auftretenden Gase entweichen bei *d*. Durch mechanische Vorrichtungen, unter Zuhülfenahme von Aufrührwerkzeugen kann den Unterenden der Kohleelektroden *b* das Beschickungsgut in gleichförmiger Anschüttung dargeboten werden. Das Material ordnet sich vermöge Kraterbildung trichterförmig um die Kohlenunterenden an. Die oberen Kohlen *b* sind durch ein schmiedeeisernes Gehäuse haltbarer gemacht. Da der Ofen im Betriebe bis auf die Oeffnung *d* völlig dicht geschlossen ist, so werden die Verluste durch Verbrennung und an durch Zug fortgerissenem Materiale sehr beschränkt.

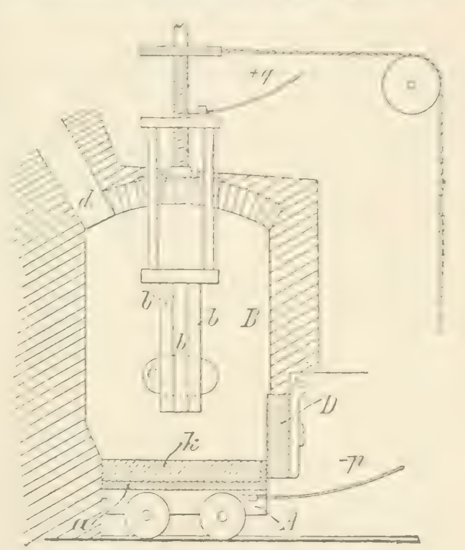


Fig. 211. Tenner's Karbidofen.

Die Rohmischung, bestehend aus 56 Thln. Kalk und 36 Thln.

dichter Kohle, wird mittelst geeigneter Zerkleinerungs- und Mischmaschinen beschickungsfertig vorbereitet. Nachdem der Wagen A in den Ofen geschoben und alle Oeffnungen geschlossen sind, wird der Strom von 1700 bis 2000 Ampère und 65 bis 100 Volt eingeschaltet und zugleich werden die oberen Elektroden b zur Lichtbogenbildung der Sohlenschicht k genähert; nun wird die Beschickung in den Ofen gegeben, so dass der Lichtbogen etwa 30 cm hoch um die Elektroden herum von derselben bedeckt liegt; dadurch lässt sich der Lichtbogen leichter gleichmässig halten. Das zeitweise Aufrühren der Mischung während des Betriebes ist deshalb nothwendig, weil die beim Lichtbogen sich bildenden Gase Kanäle bilden, die nicht leicht von selbst zerfallen, so dass sonst zu wenig Material zur Reaktion gelangt. Die Zuführung der Beschickung wird mehrere Stunden lang fortgesetzt, wobei eine ständige Ueberwachung der Hublage der oberen Kohleelektrode nothwendig ist, damit der Strom in richtiger Stärke wirksam bleibt. Mit der Beschickung wird fortgefahren, bis die Anhäufung eine gewisse, von den Ofendimensionen abhängige Höhe erreicht hat. Alsdann hebt man die Elektroden in die Unterbrecherlage, zieht den Wagen A heraus und schiebt einen neuen hinein, worauf der Prozess sogleich wieder beginnen kann. — Auf der Herdsohle findet sich das Karbid in Form eines mehr oder weniger ausgedehnten Kuchens, welcher ausgelesen wird, während der Rest nach Massgabe seiner Zusammensetzung der Ofenbeschickung zugesetzt wird. Setzt man an d einen möglichst gerade aufsteigenden Abzugskanal an, so können auch die durch Aufwirbelung beim Beschicken mit den Gasen fortgerissenen Materialbestandtheile wieder in den Ofen zurückfallen.

Das zeitweise Aufrühren der Mischung während des Betriebes dürfte eine schwache Seite des Ofens bilden; auch dürften trotz des geraden Abzugskanales grosse Mengen des Beschickungsmateriales durch das Aufwirbeln aus dem Ofen entführt werden. Rathenau (D. R. P. 86266) beseitigt die Uebelstände, welche in dem Verbrennen der Kohleelektroden, der Erschwerung des Nachfüllens von Rohmaterial und dem Aufwirbeln und Wegblasen der Beschickung sehr fühlbar werden, dadurch, dass er die Elektroden von einem Trichter aus schwer schmelzbarem Materiale umgiebt (am besten aus Kohle), der so bemessen ist, dass nahezu der ganze Ofenschacht von demselben ausgefüllt ist, so dass nur schmale Fugen an den Rändern offen bleiben. Durch diese Fugen kann alsdann die Stichflamme entweichen und zwar nur in schräger Richtung; den grössten Theil ihres Weges legt die Flamme zwischen den Trichterwänden und den Ofenwänden zurück; sie berührt dabei nicht das Rohmaterial selbst und ist daher auch nicht im Stande, grössere Mengen ins Freie zu führen. Der Trichter selbst wird mit Rohmaterial angehäuft, so dass die Elektrode in diesem Materiale vollständig luftdicht eingebettet ist. Höhe und Oeffnung des Trichters lassen sich so bemessen, dass das Material durch eignen Druck in dem Masse nachsinkt, wie dasselbe unten im Ofen niederschmilzt. Fig. 212 und Fig. 212a zeigen einfache Ausführungen dieser Vorrichtung. Der Trichter besteht hier aus zwei Kohlenbalken BB, die an beiden Enden entweder fest oder falls eine Einstellung erwünscht ist, auf Bügeln aufliegen, die durch Schrauben gehoben und gesenkt werden können, die aber jedenfalls genügend weit vom Wärmecentrum entfernt sein müssen.

Die Stichflamme nimmt ihren Weg durch SS; die Elektrodenkohle ist fast bis zum Punkte der Stromzuführung Z mit Beschickungs-

Fig. 212.

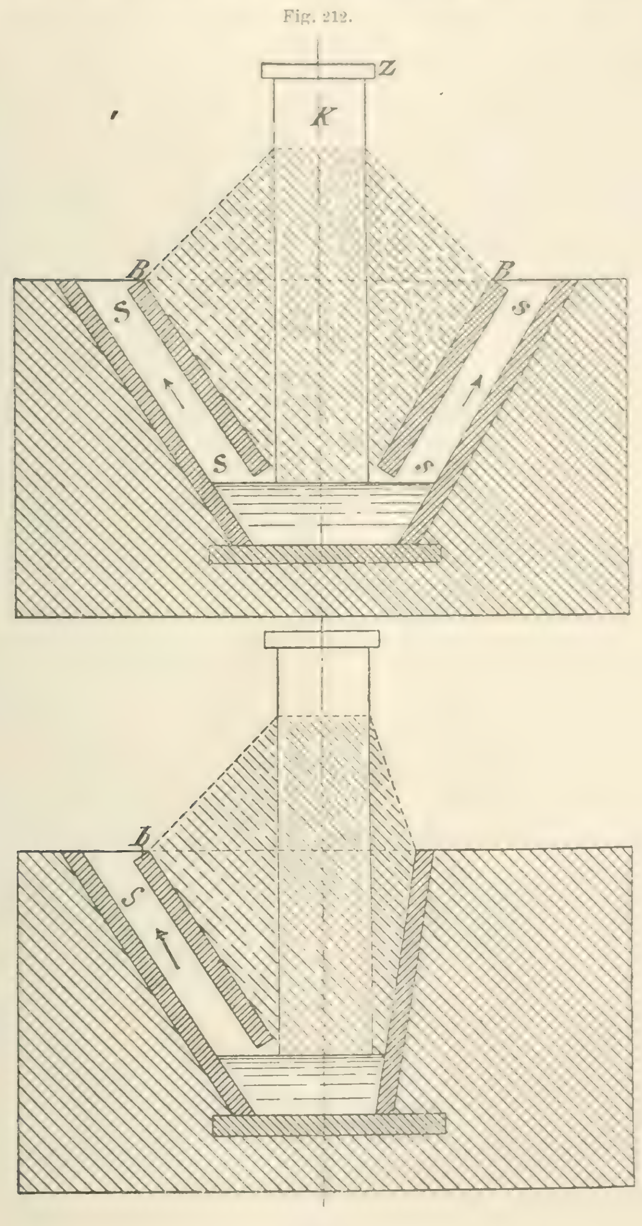


Fig. 212 a.
Karbidofen nach Rathenau.

material bedeckt. Dieses Prinzip findet sich in den Oefen der Aluminiumindustrie Act.-Ges. Neuhausen und der Elektrochemi-

schen Werke zu Bitterfeld verwerthet. Man findet dort vollständig kontinuirlich arbeitende Oefen, die nach Art der Hochöfen gebaut und bedient werden; oben empfangen sie die Beschickung. unten wird das flüssige Karbid abgestochen. Die Oefen bewähren sich aufs Beste.

Endlich sei noch einer originellen Neuerung Raoul Pictet's (Engl. P. 9358 von 1896) gedacht. die darin besteht, dass die Rohmaterialien durch Gebläsehitze auf Weissgluth erhitzt werden. ehe sie zwischen den horizontal angeordneten Kohleelektroden dem Lichtbogen ausgesetzt werden. Dazu ist ein Herdofen mit einem Ringe von Röhren versehen. welche sich in etwa $^2/_3$ seiner Höhe vom Boden entfernt befinden und mit einem weiteren Ring von Gebläseröhren, die ungefähr $^1/_3$ seiner Höhe vom Boden entfernt liegen. Der elektrische Bogen wird am Boden des Herdes erzeugt. Durch die erstgenannte Serie von Rohren wird Luft eingeblasen und durch die unteren Reihen ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff (Wassergas oder angereicherte Luft). Die Beschickung von Kalk und überschüssigem Coks wird oberhalb der ersten Rohrserie durch die Verbrennung eines Theils des Coks auf 2000° erwärmt, in der Zone der Gebläserohre auf 2400° und durch den elektrischen Bogen auf 3000° gebracht. In der heissesten Zone bildet sich das Karbid und wird vom Boden des Herdes in flüssigem Zustande abgestochen. während vom oberen Theil des Ofens dauernd für Nachfüllung gesorgt wird. Um die Sohle des Herdes gegen die Hitze des Lichtbogens zu schützen, ist die innere Mündung der Abstichöffnung durch einen Wall oder dergl. erhöht, derart, dass stets eine Schicht Calciumkarbid den Boden des Herdes bedeckt und diesen vor der Einwirkung der Hitze schützt. Pictet berechnet die Gestehungskosten einer Tonne Karbid in diesem Ofen zu 82 Frcs.; er erzielt ein fast gleichmässig chemisch reines Karbid und eine sehr vollkommene Ausnützung der elektrischen Energie zur Karbidbildung.

Für die Darstellung des Karbides ist es gleichgültig, ob Gleichstrom oder Wechselstrom zur Verwendung kommt, da keine Elektrolyse stattfindet, sondern lediglich die hohe Temperatur die Reaktion zu Stande bringt.

Das Calciumkarbid ist ein harter, deutlich krystallinischer, schwarzer Körper: abgesonderte Krystalle sind braunroth, undurchsichtig und glänzend. Es ist unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln und hat bei 18° das spez. Gew. 2,22. Seine elektrische Leitfähigkeit kommt dem der Kohle nahe. Trockenes Karbid kann in einer Gasflamme stark erhitzt werden, ohne sich irgendwie zu verändern. dagegen entzündet es sich, wenn man es in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt und verbrennt dann mit starker Lichtentwickelung zu Calciumkarbonat.

Wasserstoff greift es dagegen weder in der Kälte noch in der Hitze an; ebenso ist Chlor bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung: erst bei 245° wird das Karbid in einer Chloratmosphäre glühend, und es entsteht Chlorcalcium und Kohlenstoff. In trockenem Chlorwasserstoff verbrennt es unter Wasserstoffentwickelung.

Brom wirkt bei 350°, Jod bei 305° auf das Karbid ein; in Schwefeldampf tritt bei 500° Erglühen und Bildung von Schwefelcalcium und Schwefelkohlenstoff ein.

Phosphor reagirt unter Erzeugung von Phosphorcalcium, während

Stickstoff, Silicium, Bor und die meisten Metalle ohne Einwirkung sind. Von Interesse und Bedeutung für die Stahlindustrie ist es, dass sich Calciumkarbid bei höherer Temperatur als Rothgluth mit Eisen verbindet.

Kaliumchlorat und -nitrat oxydiren das Karbid bei Rothgluth unter Bildung von kohlensaurem Kalk; Bleisuperoxyd oxydirt es schon bei Temperaturen, die unterhalb Rothgluth liegen, unter Flammenerscheinung; das dabei entstehende Blei enthält Calcium und wird entflammt, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur mit Bleichromat behandelt.

So beständig sich das Calciumkarbid unter den verschiedensten Eingriffen erweist, so unbeständig ist es gegen Wasser. Lässt man es auch nur kurze Zeit an feuchter Luft liegen, so zeigt es deutliche Spuren von Zersetzung; die Farbe hellt sich auf, die Oberfläche wird bröcklich, und es geht von dem Karbide ein penetranter Knoblauchgeruch aus. Giesst man auf das Calciumkarbid Wasser, so tritt sofort stürmische Entwickelung eines Gases von demselben widerlichen Geruche ein. Dieses Gas ist Acetylen. Das Calciumkarbid zerfällt unter der Einwirkung des Wassers leicht und vollständig in Acetylen und Calciumhydroxyd, gemäss der Gleichung:

$$CaC_2 + 2\,H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

In dieser Reaktion liegt die hauptsächlichste Bedeutung des Calciumkarbides.

Nach N. Caro erhält man aus Calciumkarbid Cyanmetall, wenn man Stickstoff bei nicht zu hoher Temperatur bei Gegenwart von Wasserdampf über das in geschlossenen Röhren oder Retorten befindliche Karbid leitet.

Calciumkarbid reduzirt die Oxyde von Blei, Zinn, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän und Wolfram unter Bildung von Calciumlegirungen (H. N. Warren, Chem. News 75, 2).

Sehr interessant ist, dass man mit Hülfe des Calciumkarbides zu Metallstickstoffverbindungen gelangen kann, die den Stickstoff direkt der Atmosphäre entnehmen. Erhitzt man z. B. ein fein gepulvertes Gemisch von Calciumkarbid und Magnesium an der Luft, so wird der Sauerstoff durch das Karbid gebunden unter Bildung von Kohlendioxyd und Calciumoxyd, während sich das Magnesium unter lebhaftem Erglühen der Masse in Stickstoffmagnesium umwandelt im Sinne der Gleichung:

$$CaC_2 + 3\,Mg + 2\,N + 5\,O = CaO + Mg_3N_2 + 2\,CO_2.$$

Der Rückstand entwickelt beim Uebergiessen mit Wasser Ammoniak. Aehnlich wie Magnesium verhalten sich Zink, Eisen und Kupfer; sie liefern alle Stickstoffverbindungen, welche durch Wasser und leichter noch durch verdünnte Kalilauge zersetzt werden (A. Rossel, Compt. rend. **121**, 941).

Des Weiteren lassen sich Nitrate, z. B. Kaliumnitrat, zu Nitriten reduziren (Jacobsen, D. R. P. 86254):

$$CaC_2 + 5\,KNO_3 = CaCO_3 + 5\,KNO_2 + CO_2.$$

Ueber die Herstellungskosten des Calciumkarbides waren längere Zeit von interessirter Seite zweifellos unrichtige Angaben verbreitet worden und auch zur Zeit ist nichts Sicheres darüber bekannt. Die Produktionskosten werden selbstverständlich an verschiedenen Orten verschieden sein und wesentlich durch die Preise für die Rohmaterialien und die elektrische Kraft bedingt werden. Neuerdings haben Houston, Kennelly und Kinnicut auf der Anlage in Spray die Kosten des Calciumkarbides festgestellt. Bei einer Charge von 2000 lb., die in 2 Touren verarbeitet wurde, erhielt man ca. 200 lb. Calciumkarbid, welches ca. 80 bis 85% der berechneten Menge Acetylen lieferte. Die ganze dem Ofen zugeführte elektrische Energie betrug 818 Kilowattstunden oder für die erste Tour von 3 Stunden 193,1 HP und für die zweite Tour von 2 Stunden 40 Minuten 195,3 HP. Rechnet man den Preis der Kraft an der Turbine zu 5 Dollars für die Pferdekraft pro Jahr und die an den Ofenendungen zu 5,98 Dollars pro Jahr, die Kosten der Anlage zu 12000 Dollars und die der Arbeit zu 11 Dollars pro Tag, den Werth der Kohle an der oberen Elektrode zu 6 Cents per lb., den Coks zu 4,55 Dollars pro Tonne und den Kalk zu 6,3 Dollars pro Tonne, zusammen mit weitem Spielraum für Abnutzung und Reparaturen, so stellt sich der Preis pro Tonne von 2000 lb. „gross. carbide", d. i. Karbid, mit ca. 5% Schlacke auf 32,767 Dollars (Progressive Age 1896; Elektrochem. Z. **1896**. 82).

Korda bezifferte in der elektrochemischen Sektion des II. internationalen Kongresses für angewandte Chemie die Herstellungskosten für Calciumkarbid auf 250 Frcs. pro 1000 kg ohne Amortisation, Zinsen etc.

Strontiumkarbid C_2Sr wird durch elektrische Reduktion eines Gemenges von Strontiumoxyd und Kohle gewonnen (Compt. rend. **118**. 501. 556. 683., D. R. P. 77168). Es gleicht im Aussehen und in seinen Eigenschaften dem Baryumkarbid.

Baryumkarbid C_2Ba (D. R. P. 77168) wurde zuerst von Maquennes (Compt. rend. **115**. 558) in einfacher Weise darstellen gelehrt. Er mischte 16 Thle. trockenes Baryumkarbonat, 6 Thle. Magnesiumpulver und 1 Thl. trockenes Kohlepulver, füllte mit der Mischung ein weites Reagensrohr und erhitzte dasselbe. Nach kurzer Zeit trat unter Erglühen eine lebhafte Reaktion ein und es entstand nach folgender Gleichung Baryumkarbid:

$$BaCO_3 + 3\,Mg + C = BaC_2 + 3\,MgO.$$

Viktor Meyer hat die Methode dann dahin abgeändert, dass statt des Reagensrohres ein Eisentiegel Verwendung fand, worin man mit etwas grösseren Mengen arbeiten konnte.

Ganz erheblich einfacher gestaltet sich aber die Darstellung des Karbides durch Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf ein Gemenge von Baryumkarbonat oder Baryumoxyd und Kohle.

Das Karbid stellt eine krystallinische, dunkelfarbige Masse dar, welche durch Wasser in Acetylen und Baryumhydroxyd zerfällt.

Magnesium-Calciumkarbid erhält man durch elektrische Erhitzung von Kalk, Magnesia und Kohle (Whitehead, U. S. A. P. 555796).

Berylliumkarbid Be_4C_3 wurde von Lebeau (Compt. rend. **1895**. 121 und 496) durch Erhitzen einer innigen Mischung von reinem,

aus Smaragd gewonnenem Berylliumoxyd mit Zuckerkohle in einer Kohleröhre im Moissan'schen Ofen mit Hülfe eines Stromes von 950 Ampère und 4 Volt erhalten. Wurden schwächere Ströme angewandt, so waren die Produkte stickstoffhaltig. Das Berylliumkarbid bildet eine geschmolzene, röthliche Masse von krystallinischem Bruche, die sich aus mikroskopischen, hexagonalen, braungelb durchscheinenden Kryställchen zusammensetzt. Es hat das spez. Gew. 1,9 bei 15° und ist härter als Quarz. Wasser zersetzt es unter Bildung von Methan und Berylliumhydroxyd im Sinne der Gleichung:

$$Be_4C_3 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 2\,Be_2(OH)_6.$$

Die Zersetzung verläuft, selbst bei Gegenwart von Säuren nur langsam, beim Erwärmen mit konzentrirten Soda- oder Pottaschelösungen aber sehr schnell und vollständig; schmelzendes Kaliumkarbonat wirkt sogar sehr heftig ein, während Kaliumnitrat und Kaliumchlorat ohne Einwirkung sind.

Berylliumkarbid nimmt beim Schmelzen noch Kohlenstoff auf, scheidet denselben beim Erkalten aber als Graphit wieder aus.

Aluminiumkarbid C_3Al_4 entsteht im elektrischen Ofen sowohl aus den Elementen, wie aus Kaolin und Kohle (Moissan, Compt. rend. 1894. **119**. 16). Die erhaltene Schmelze bedurfte noch einer besonderen Behandlung, um das Karbid zu isoliren. Sie wurde nämlich in höchstens 2 g schweren Stücken in kleinen Portionen unter Eiskühlung rasch mit konzentrirter Salzsäure ausgelaugt; dabei blieb dann das Karbid in mässig grossen, durchsichtigen, gelben Krystallen zurück, die das spez. Gew. 2,36 besassen und von Wasser schon in der Kälte in Methan und Aluminiumhydroxyd zersetzt wurden. Die Krystalle waren stets stickstoffhaltig; frei von Stickstoff wurden sie erhalten, wenn das Aluminium im Kohleschiffchen und innerhalb eines Kohlerohres im Wasserstoffstrome durch einen Strom von 300 Ampère und 65 Volt eingeschmolzen wurde.

Yttriumkarbid C_2Y haben Moissan und Etard (Compt. rend. 1896. **122**. 573) aus einem innigen Gemische von Yttererde und Zuckerkohle dargestellt. Die Mischung wurde mit Hülfe von Terpentinöl und Druck in kleine Cylinderform gebracht, diese im Perrotofen gebrannt und in einer einseitig geschlossenen Kohleröhre mit Strömen von 900 Ampère und 50 Volt reduzirt. Das Karbid entsteht unter reichlicher Entwickelung von Metalldämpfen in 5 bis 6 Minuten als zerreibliche, zusammengeschmolzene, aus mikroskopischen, durchsichtigen, gelben Kryställchen zusammengesetzte Masse vom spez. Gew. 4,13 bei 18°. Dasselbe wird durch Wasser leicht zersetzt und liefert dabei ein aus ca. 72 % Acetylen, ca. 19 % Methan, 4,5 bis 5 % Aethylen und ca. 5 % Wasserstoff bestehendes Gasgemenge.

Lanthankarbid LaC_2 wurde von Moissan (Compt. rend. 1896. **123**. 148) dadurch gewonnen, dass er eine Mischung von 100 g Lanthanoxyd und 80 g Zuckerkohle in einem Kohletiegel feststampfte und dann ca. 12 Minuten lang einem Lichtbogen von 350 Ampère und 50 Volt aussetzte. Das Karbid wurde so als geschmolzene, homogene Masse mit krystallinischem Bruch erhalten. Bruchstücke zeigten sich unter dem Mikroskope durchsichtig und von gelblicher Färbung. Das spez. Gew. ist 5,02 bei 20°. Das Karbid wird von den Halogenen bei

höherer Temperatur unter Bildung von Halogensalzen angegriffen; dampfförmiges Selen erzeugt unter heftiger Reaktion eine Selen-Lanthanverbindung. Wasser zersetzt das Karbid unter Entwickelung eines aus 70,8% Acetylen, 1,3% Aethylen und 27,9% Methan bestehenden Gasgemenges.

Ceriumkarbid CeC_2 entsteht verhältnissmässig leicht, wenn man ein Gemenge von 48 Thln. Zuckerkohle und 192 Thln. Cerdioxyd im elektrischen Ofen im einseitig geschlossenen Kohletiegel so lange erhitzt, bis die Masse ruhig fliesst; bei Anwendung von 100 g Cerdioxyd und Strömen von 300 Ampère und 60 Volt dauert die Reaktion 8 bis 10 Minuten (Moissan, Compt. rend. 1896. **122**. 357). Das Cerkarbid stellt eine homogene, krystallinische Masse dar, welche unter dem Mikroskope gelbrothe, durchscheinende Krystalle zeigt. An der Luft zersetzt es sich leicht unter Auftreten eines an Allylen erinnernden Geruches. Es nimmt beim Schmelzen Kohlenstoff auf, scheidet denselben beim Erkalten aber als Graphit wieder aus. Die Halogene zersetzen es unter Feuererscheinung; Sauerstoff erzeugt bei Rothgluth krystallisirtes Ceriumoxyd, Schwefeldampf Ceriumsulfid. Geschmolzenes Kaliumchlorat und Kaliumpermanganat wirken unter Entflammung ein. Wasser zerlegt das Karbid leicht und es entsteht ein Gasgemenge aus ca. 75% Acetylen, 3,5 bis 4% Aethylen und 20 bis 21,5% Methan.

Chromkarbid C_2Cr_2 entsteht im elektrischen Ofen unter dem Einflusse eines Lichtbogens von 350 Ampère und 70 Volt aus kohlehaltigem Chrom. Es bildet glänzende Blättchen vom spez. Gew. 5,61, die in starken Säuren unlöslich, in verdünnten Säuren aber löslich sind; sie werden von schmelzendem Kali nur wenig angegriffen. Das Karbid ritzt Quarz und Topas.

Zuweilen entsteht noch ein zweites Chromkarbid CCr_4 in langen, goldgelben Nadeln vom spez. Gew. 6,75. Dasselbe ist schwerer schmelzbar als Platin und wird durch Königswasser nicht angegriffen. Das Karbid ritzt Quarz. Eine Beimischung von 0,5% desselben zu Kupfer macht dieses Metall sehr widerstandsfähig.

Molybdänkarbid CMo_2 wird am geeignetsten dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches von 5 Thln. Molybdänsäure mit einem Thle. Kohlepulver mittelst eines Stromes von 800 Ampère und 50 Volt. Man erhält es so als Schmelze von krystallinischem, glänzend weissem Bruche und dem spez. Gew. von 8,9, die sich leicht zerkleinern und in kleine längliche, gut ausgebildete Prismen spalten lässt. In geschmolzenem Zustande nimmt das Karbid noch Kohlenstoff auf, welcher in Form von Graphit beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Beim Erhitzen des Karbides mit überschüssigem Molybdänoxyd wird ersteres schon unterhalb des Schmelzpunktes entkohlt und geht in reines Molybdän über (Moissan, Compt. rend. **1895**. 1320).

Wolframkarbid CWo_2 erhielt Moissan (Compt. rend. 1896. **123**. 13) durch Erhitzen von Wolfram oder Wolframsäure mit überschüssiger Kohle in seinem elektrischen Ofen. Dasselbe ist von grauer Farbe, hat bei 18° das spez. Gew. 16,06, ritzt Korund mit Leichtigkeit und nimmt in geschmolzenem Zustande noch Kohlenstoff auf, den es aber beim Erkalten als Graphit wieder abscheidet. Kochende Salpetersäure löst das Karbid; ebenso oxydiren auch andere Oxydationsmittel dasselbe in der Hitze.

Urankarbid C_3U_2 hat Moissan (Compt. rend. 1896. **122**. 274)

durch Erhitzen von grünem Uranoxyd mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen dargestellt. Dasselbe stellte eine geschmolzene, beim Erstarren krystallinische Masse von metallischem Aussehen dar, welche die Härte von 8 und das spez. Gew. 11,28 besass. Bei gelindem Erhitzen im Fluorstrome entflammt das Karbid, während Chlor dieselbe Erscheinung erst bei 350°, Brom und Jod bei noch höherer Temperatur hervorruft. In Sauerstoff verbrennt das Karbid mit lebhaftem Glanze. Mineralsäuren wirken in der Kälte langsam, in konzentrirtem Zustande und in der Wärme dagegen lebhaft ein. Durch Wasser wird das Karbid in interessanter Weise zersetzt. Es entwickelt sich Gas, das ungefähr zu 4/5 Methan ist, während der Rest aus Wasserstoff und geringen Mengen Aethylen und Acetylen besteht. Zu diesem Gasgemenge wird aber nur etwa 1/3 des Kohlenstoffgehaltes des Karbides verbraucht, während die restirenden 2/3 zur Bildung flüssiger und fester, gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe Veranlassung giebt.

Mangankarbid Mn_3C wird durch Erhitzen eines Gemisches von 50 Thln. Zuckerkohle und 200 Thln. Manganimanganooxydes im elektrischen Ofen gewonnen (Moissan, Compt. rend. 1896. **122**. 421, s. a. Troost und Hautefeuille, daselbst 80. 909). Bei einem Strome von 350 Ampère und 50 Volt dauert die Reaktion 5 Minuten, bei 900 Ampère und 50 Volt geht dieselbe momentan vor sich. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 1500 und 3000°. Das Karbid hat das spez. Gew. 6,89 bei 17°; es zersetzt sich an der Luft sehr schnell. Chlor wirkt bei höherer Temperatur, Fluor dagegen schon in der Kälte ein unter Feuererscheinung und Bildung eines violetten Fluorürs. Beim Uebergiessen mit Wasser erfolgt Entbindung von Methan und Wasserstoff in nahezu gleichen Volumen.

Eisenkarbid Fe_3C isolirte Campbell (Amer. Chem.-J. 1896. **18**. 837) wie vor ihm Osmond und Werth (Ann. d. Mines 1885) und Arnold und Read (J. Chem. Soc. 1894. **65**. 788) durch Elektrolyse von angelassenem Stahl; derselbe wurde als Anode in verdünnte Salzsäure (von 1,2 spez. Gew. + 12 Vol. Wasser) gehängt; die Stromstärke betrug 1 Ampère. Jeden Morgen wurde das Karbid von der Oberfläche der Stahlanode mit Aluminiumbürsten abgenommen. Nach der Reinigung durch Wasser, Kalilauge und Wasser stellte es ein hellgraues Pulver dar, welches sich an feuchter Luft langsam, aber vollständig oxydirte und in mässig konzentrirter heisser Salzsäure ohne Rückstand löslich war; dabei entwickelte sich Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2}.

Silicide.

Das Silicium verbindet sich bei der Hitze des elektrischen Ofens leicht mit vielen Metallen; die entstehenden Silicide (s. a. Chalmot, Z. f. Elektroch. 3. 83. 84) sind durch Härte ausgezeichnet und übertreffen darin sogar mitunter die härtesten Karbide; auffällig ist dabei, dass diese Reaktion mitunter wie beim Eisen und Chrom bei einer unterhalb der Schmelzpunkte der Komponenten liegenden Temperatur sich vollzieht. Moissan, welcher diese auffallende Thatsache beobachtete, erklärt sie durch die Annahme, das Silicium verdampfe bereits unterhalb seines Schmelzpunktes und verbinde sich dann in

diesem Zustande mit dem Metalle zu einem leichter schmelzbaren Silicide. Aehnlich verhält sich übrigens auch das Bor.

Kupfersilicium $SiCu_2$ (Vigoureux, Compt. rend. **122**. 318) entsteht durch Erhitzen von 10 Thln. Silicium mit 100 Thln. Kupfer im Wasserstoffstrome, bis das überschüssige Kupfer sich verflüchtigt hat. Das Silicid ist hart und spröde, besitzt auf frischem Bruche stahlgraue Farbe und das spez. Gew. 6,9 bei 18°. Es löst sich in Säuren unter Bildung von Kupfersalzen und Kieselerde; von Halogenen wird es unter Feuererscheinung zersetzt, und zwar wirkt Fluor schon bei gewöhnlicher, die anderen Halogene erst bei höherer Temperatur.

Silbersilicium erhält G. de Chalmot, als er eine Mischung von Sand, Kohle, Kalk und Silberstücken einem Strome von 240 Ampère und 25 Volt aussetzte. Dasselbe enthielt etwas Calcium, besass graue Farbe, ritzte Glas, war homogen und krystallinisch. Durch 75 Minuten langes Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 + 2) wurden nur geringe Mengen Silber gelöst (Amer. chem. J. **18**. 95).

Chromsilicium $SiCr_2$ wurde von Moissan (Compt. rend. **121**. 621) durch 9 Minuten langes Erhitzen von Chrom mit Silicium im elektrischen Ofen durch Ströme von 900 Ampère und 50 Volt, ferner durch 10 Minuten langes Erhitzen eines Gemenges von 60 Thln. Kieselsäure, 200 Thln. Chromoxyd und 70 Thln. Zuckerkohle mit Strömen von 900 Ampère und 70 Volt, sowie endlich durch Erhitzen von geschmolzenem, 2 % Kohlenstoff haltendem Chrom mit Silicium im Wasserstoffstrome auf etwas über 1200° gewonnen.

Das Reaktionsprodukt wird mit kalter konzentrirter Flusssäure behandelt und mit Wasser gewaschen; so wird das Silicid in kleinen Prismen erhalten, welche Quarz und Korund mit grösster Leichtigkeit ritzen. Geschmolzenes Kaliumnitrat zersetzt das Silicid unter Bildung von Chromat und Silikat. Ein Gemenge von 8 Thln. Kaliumnitrat und 2 Thln. Kaliumkarbonat wird zum Aufschliessen der Verbindung für die Analyse verwendet. Im Uebrigen decken sich die Eigenschaften des Chromsiliciums mit denen der entsprechenden Eisenverbindung.

Ein Chromsilicid Si_2Cr ist von Chalmot (Amer. Chem. J. **19**. 69) durch Erhitzen von Chromsesquioxyd mit Holzkohle und überschüssiger Kieselsäure in langen, grauen, metallglänzenden Nadeln erhalten worden.

Mangansilicium (Vigoureux, Compt. rend. **121**. 771) $SiMn_2$ entsteht in derselben Weise; es ist krystallinisch, sehr hart und spröde, besitzt metallischen Glanz, stahlgraue Farbe und das spez. Gew. 6,6 bei 15°. Fluor greift die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur an unter Bildung von Fluorsilicium; bei gelindem Erwärmen findet die Reaktion unter Feuererscheinung statt. Trockenes Chlor wirkt bei etwa 500°, Sauerstoff bei Rothgluth ein, während trockener Fluorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur des Silicid zerstört. Wasser wirkt bis 100° nicht ein, wogegen wässrige Säuren Mangansalz und Kieselsäure erzeugen.

Eisensilicium $SiFe_2$ (Moissan, Compt. rend. **121**. 621) wird in ganz ähnlicher Weise aus Silicium und überschüssigem Eisen oder aus Eisenoxyd und überschüssigem Silicium gewonnen; man erhitzt z. B. im Tiegel des elektrischen Ofens 400 g weiches Eisen mit 40 g krystallisirtem Silicium 4 Minuten lang durch Ströme von 900 Ampère

und 50 Volt. Sehr interessant gestaltet sich der Versuch, wenn man einen weichen Eisencylinder in Silicium einschliesst und auf gute Schmiedehitze bringt. Es zeigt sich dann nämlich, dass der Eisencylinder seine Gestalt gar nicht verändert und an keinem Punkte geschmolzen, aber bis zu seiner Mitte in Silicid verwandelt ist.

Der auf die eine oder andere Art erhaltene Regulus wird mit verdünnter Salpetersäure (1 : 5) behandelt und mit Wasser gewaschen, wodurch das Eisensilicid in kleinen prismatischen Krystallen von lebhaftem Metallglanze und dem spez. Gew. 7,0 bei 22° erhalten wird. Sein Schmelzpunkt ist niedriger als der des Schmiedeeisens, höher als der des Roheisens. Es löst sich in Fluorwasserstoffsäure und in Königswasser und wird durch ein schmelzendes Gemisch von Soda und Salpeter leicht zersetzt. Salzsäure wirkt nur auf feines Pulver, Salpetersäure überhaupt nicht ein.

Ein Eisensilicium Fe_3Si_2 erhielt Chalmot (Z. f. Elektroch. 3. 85) durch Zusammenschmelzen von Eisenfeilspähnen, Holzkohlepulver und Sand im elektrischen Ofen. Es hatte das spez. Gew. 6,36. Es liessen sich auch Silicide mit höherem Siliciumgehalte erhalten.

Nickelsilicium $SiNi_2$ (Vigoureux, Compt. rend. **121**. 686) bildet Krystalle von stahlgrüner Farbe und Metallglanz; das spez. Gew. ist bei 17° 7,2. Es schmilzt leichter als seine Komponenten und ist sehr beständig gegen Hitze. Sauerstoff und Chlor reagiren bei Rothgluth, Brom und Jod schwerer, Fluor dagegen sehr leicht; Fluorwasserstoffsäure löst das Silicid leicht, die übrigen Säuren wirken nur langsam ein, während Königswasser die Krystalle vollständig zerstört. Geschmolzene Alkalikarbonate erzeugen Silikat und Nickeloxyd.

Kobaltsilicium $SiCo_2$ ist eine krystallisirte Verbindung vom spez. Gew. 7,1 bei 17°, die in Aussehen und Eigenschaften dem Nickelsilicid völlig gleicht (Chalmot, Z. f. Elektroch. 3. 85).

In ähnlicher Weise wie die Silicide lassen sich auch krystallisirte Boride herstellen (Moissan, Compt. rend. **122**. 424); es entstehen z. B. Nickelborid NiBo und Kobaltborid CoBo durch Erhitzen von Nickel- oder Kobaltstäbchen mit dem zehnten Thl. ihres Gewichts an gepulvertem Bor in einem mit etwas Bor ausgestrichenen Kohletiegel im elektrischen Ofen mit einem Strom von 300 Amp. und 50 Volt; die Reaktion erfolgt auch schon bei der Temperatur eines gewöhnlichen Gebläseofens. In ähnlicher Weise entsteht auch Boreisen (Compt. rend. **119**. 26). Diese Boride wirken entkohlend auf Eisen und sind zur Herstellung von Borstahl (Compt. rend. **119**. 23) geeignet. Die Erdalkalimetalle liefern, jedoch viel schwieriger, Boride der Form B_6R (Compt. rend. **125**. 629).

Mineralfarbstoffe.

Unlösliche Mineralfarbstoffe wie Bleiweiss, Zinkweiss, Chromgelb, Berlinerblau u. a. werden seit einigen Jahren mit Hülfe des elektrischen Stromes hergestellt. In der Regel, wie bei den Verfahren von Ferranti und Noad, Stevens, Blair u. A., werden die Salzlösungen zur Erzeugung jener Farbstoffe elektrolytisch, diese selbst aber ausserhalb der Zellen auf rein chemischem Wege dargestellt. Im Gegensatze hiezu gewinnt Luckow (Z. f. Elektroch. **1897**. 482) die Mineral-

farbstoffe in technisch vollkommener Weise durch einen ganz elektrolytisch durchgeführten Prozess. Derselbe sei hier kurz besprochen, da die ausführlichen Darstellungsmethoden dieser Mineralfarbstoffe an andere Stellen dieses Handbuches gehören. Luckow verwendet als Anoden die Metalle, welche den Farbstoffen zu Grunde liegen, und als Kathoden irgend welche andere Leiter, doch am geeignetsten Material von demselben Metalle wie die Anoden; die Kathoden sind von Filtertuch umhüllt, um eine Verunreinigung der von den Anoden abfallenden Farbstoffe durch Metalltheilchen zu verhüten. Der Elektrolyt ist möglichst neutral und sehr verdünnt zu halten. In dieser letzten Forderung liegt der Schwerpunkt der Luckow'schen Arbeitsweise: Der Elektrolyt soll so verdünnt sein, dass seine elektrolytische Dissociation ihr praktisches Maximum erreicht hat. Neben dem eigentlichen Elektrolyten befindet sich dann in dem Bade noch eine Lösung des Salzes, welches das in Lösung getretene Metall in die gewünschte Verbindung überführt, — ebenfalls sehr verdünnt. So gelingt es, die gewünschten Produkte in grosser Reinheit, sehr feiner Vertheilung und darum sehr hoher Deckkraft zu erhalten. Einige Beispiele mögen den Prozess noch weiter erläutern.

Darstellung von Bleiweiss. Als Elektrolyt dient die 1½ %ige wässerige Lösung von 80 Gewichtstheilen Natriumchlorat und 20 Gewichtstheilen Natriumkarbonat. Der Elektrolyt ist schwach alkalisch. Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei. Die Stromspannung ist 2 Volt, die Stromdichte 0,5 Ampère pro Quadratmeter. Der Elektrolyt ist schwach alkalisch zu erhalten und es ist während der Elektrolyse vorsichtig Wasser und Kohlendioxyd zuzuführen.

Darstellung von neutralem Bleichromat. Als Elektrolyt dient die 1½ %ige wässrige Lösung einer Mischung von 80 Gewichtstheilen Natriumchlorat mit 20 Gewichtstheilen Natriumchromat. Die Lösung ist neutral. Die Anode besteht aus Weichblei; die Kathode aus Hartblei. Spannung 1,8 Volt; Dichte 0,5 Ampère pro Quadratmeter. Der Elektrolyt ist neutral zu erhalten und ihm vorsichtig Chromsäure und Wasser zuzuführen.

Verwendet man statt des Natriumchromats das Natriumbichromat und hält man den Elektrolyten schwach sauer, so gewinnt man saures Bleichromat.

Darstellung von basischem Kupferkarbonat. Als Elektrolyt dient die 1½ %ige wässerige Lösung einer Mischung von 80 Gewichtstheilen Chlornatrium mit 20 Gewichtstheilen Natriumkarbonat. Der Elektrolyt ist schwach alkalisch; die Elektroden bestehen aus Kupfer. Spannung 2 Volt; Dichte 0,5 Ampère pro Quadratdecimeter. Während der Elektrolyse ist der Elektrolyt schwach alkalisch zu erhalten und vorsichtig Wasser und Kohlendioxyd zuzuleiten.

Diese Beispiele werden genügen, um die Luckow'sche Methode erkennen zu lassen.

Organische Verbindungen.

Die Anwendung des elektrischen Stromes zur Zersetzung und Bildung organischer Verbindungen ist bisher nur eine mässige gewesen. Es liegt das aber nicht daran, dass die organischen Körper

sich dem Strome gegenüber zu wenig reaktionsfähig erweisen; im Gegentheil tritt die Reaktion meist sehr energisch — zu energisch oftmals — ein. Ja, wenn die Reaktionsprodukte in dem Bade unlöslich sind und so der weiteren Stromwirkung entzogen werden, dann ist es gewöhnlich leicht, eine beabsichtigte Wirkung einzuleiten und herbeizuführen; anderenfalls aber sind die Faktoren Stromdichte, Spannung, Temperatur, Reaktionsdauer und Elektrodenmaterial von einer Bedeutung, welche die bei anorganischen Verbindungen meistens weit übertrifft. Da das Studium der organischen Elektrolyse erst seit sehr kurzer Zeit wieder und auch nur von einer kleinen Zahl von Chemikern ernstlich aufgenommen ist, so kann man mit den bisher erzielten Erfolgen immerhin zufrieden sein.

Auch die mit organischen Stoffen arbeitende Technik hat sich den elektrischen Strom bereits hier und da dienstbar gemacht, und es ist keine Frage, dass dies in Zukunft in noch viel grösserem Maasse der Fall sein wird. Vorläufig freilich ist das Kapitel der organisch-technischen Elektrochemie noch wenig umfangreich. Von Kohlenwasserstoffen treten uns Methan, Aethan, Aethylen und Acetylen als Zersetzungsprodukte vieler Karbide durch Wasser entgegen. Von ihren Derivaten werden Chloroform, Bromoform und Jodoform (Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin, D. R. P. 29771) durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemisch von Halogenalkali bezw. Halogenerdalkali und Alkohol, Aldehyd oder Aceton in der Wärme dargestellt. Man löst z. B. 50 kg Jodkalium in ca. 300 kg Wasser und setzt zu dieser Lösung ca. 30 kg Alkohol von 96%, worauf man unter beständigem Einleiten von Kohlendioxyd in der Wärme elektrolysirt. Das Jodoform scheidet sich dann als Krystallmehl aus. In ganz ähnlicher Weise, nur ohne Einleiten von Kohlendioxyd, lassen sich Chloroform und Bromoform aus den entsprechenden Halogenverbindungen erhalten. F. Förster und Mewes (Z. Elektroch. 1897. 268) haben durch sorgfältige Untersuchungen die besten Darstellungsbedingungen ermittelt.

Aldehyde entstehen vielfach bei der Elektrolyse von Alkoholen oder von Säuren. Von technischer Bedeutung ist die Darstellung von Chloral der vorm. Schering'schen Fabrik. Es dient dazu als Elektrolyseur ein Destillierkessel, welcher ein Diaphragma besitzt und welcher mit einer heissen Lösung von Chlorkalium gefüllt ist. Als Kathode verwendet man Kupfer, als Anode eine bewegliche Kohle, die gleichzeitig als Rührer dient. Zu dieser Abtheilung giebt man nach und nach Alkohol und arbeitet bei einer Temperatur von 100°. Das entwickelte Chlor reagiert auf den Alkohol, wobei auch Salzsäure gebildet wird, die im Kathodenraume Kalihydrat zu neutralisieren hat. Nach beendeter Chlorirung destillirt man ab, sättigt das Destillationsprodukt mit Salz und scheidet dadurch das Chloral ab. Eine Pferdekraftstunde liefert 50 g Chloral. Auch aus Glukose, Stärke und Zucker kann auf diese Weise Chloral gewonnen werden (Lum. électr. 1894. 52. 226).

Von allen Klassen der aromatischen Verbindungen sind die Nitrokörper am eingehendsten untersucht, und das ist erklärlich, wenn man an die Wichtigkeit derselben bezw. ihrer Reduktionsprodukte denkt, und wenn man sich vor Augen führt, dass die Elektrolyse

derselben in Folge des dabei zur Verfügung stehenden, nascirenden Wasserstoffes zu ergiebigen Resultaten führen musste. So zeigt schon das D. R. P. 21131 von Keudell, dass Nitrobenzol mit Hülfe des elektrischen Stromes unter Anwendung einer oscillirenden Elektrode in Anilin übergeführt werden kann. Aber der Weg, der vom Nitrobenzol zum Anilin führt, geht event. an einer Reihe von Zwischenstationen vorbei und so sehen wir, dass Häussermann (Chem. Ztg. 1893. 129 u. 209) und Elbs (Chem. Ztg. 1893. 209) je nach den Bedingungen aus Nitrobenzol erhalten konnten Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol, Benzidin und auch endlich Anilin. Technische Bedeutung hat bisher nur die elektrolytische Gewinnung von Benzidin gewonnen.

Ein auf den ersten Blick seltsames Ergebniss hatten die Versuche Gattermann's (Ber. 26 S. 1846); löste er nämlich aromatische Nitrokörper in konzentrirter Schwefelsäure, so lieferte ihm die Elektrolyse nicht nur Amidokohlenwasserstoffe, sondern es wurde gleichzeitig das zur Amidogruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom zu Hydroxyl, und zwar ging die ganze Reaktion an der Kathode vor sich, so dass von einer Oxydation nicht gut die Rede sein konnte. Aus Nitrobenzol wurde p-Amidophenol, und entsprechend reagirten die homologen Nitroverbindungen.

Die Erklärung dieser zunächst auffallenden Thatsache ist darin zu suchen, dass die Reduktion der Nitrokörper zu Amidoverbindungen nicht in einer Phase verläuft, sondern dass intermediär Hydroxylaminderivate entstehen; für die Richtigkeit dieser Ansicht spricht am sichersten, dass man diese Zwischenprodukte in Form ihrer Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd isoliren kann (Ber. 29. 3034 ff.). Durch eine einfache Umlagerung können die Hydroxylaminderivate dann in Amidophenole übergehen.

Bei Nitrokörpern mit besetzter Parastellung treten recht verschiedene Reaktionen auf; entweder tritt das Gewöhnliche ein: die Hydroxylgruppe besetzt die Orthostellung; so geht

$$C_6H_3\begin{cases}NO_{2\,(1)}\\CH_{3\,(4)}\\NH_{2\,(5)}\end{cases} \text{ über in } C_6H_2\begin{cases}NH_{2\,(1)}\\OH_{(2)}\\CH_{3\,(4)}\\NH_{2\,(5)}\end{cases}$$

oder es kommt zur Oxydation der Paragruppe; so wird aus

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_{2\,(1)}\\CH_{3\,(4)}\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}NH_{2\,(1)}\\CH_2OH_{(4)}\end{matrix}$$

oder endlich die in Parastellung befindliche Gruppe wird verdrängt; z. B. geht

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_{2\,(1)}\\COOH_{(4)}\end{matrix} \text{ über in } C_6H_4<\begin{matrix}NH_{2\,(1)}\\OH_{(4)}\end{matrix}$$

und ebenso

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_{2\,(1)}\\Cl_{(4)}\end{matrix} \text{ in } C_6H_4<\begin{matrix}NH_{2\,(1)}\\OH_{(4)}\end{matrix}$$

Dieses letztere auffällige Verhalten scheint nur bei Nitroverbindungen mit negativen Paragruppen Platz zu greifen; wenigstens tritt

es nicht in die Erscheinung bei p-Nitrophenol und p-Nitranilin, denn ersteres

$$C_6H_4<^{NO_{2(1)}}_{OH_{(4)}} \text{ liefert } C_6H_4<^{NH_{2(1)}}_{OH_{(4)}}$$

und letzteres

$$C_6H_4<^{NO_{2(1)}}_{NH_{2(4)}} \text{ giebt } C_6H_4<^{NH_{2(1)}}_{NH_{2(4)}}$$

(Dorrance & Noyes, Ber. 28. 2350).

Ebenso wie die Nitroverbindungen verhalten sich auch die Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine.

Da diese Bildung von Amidophenolen Gegenstand zahlreicher Patente der Farbwerke vorm. Baeyer & Cie. ist, so soll darauf etwas näher eingegangen werden.

Gattermann führt die Reaktion in folgender Weise aus (Ber. 26. 1846): Er löst die Nitrokörper unter Erwärmen je nach den Umständen in der 5 bis 10fachen Gewichtsmenge reiner konzentrirter Schwefelsäure. Die erkaltete Lösung kommt in eine poröse Thonzelle und diese in ein etwas weiteres Becherglas, welches mit 75 bis 100%iger Schwefelsäure gefüllt ist. Als Elektroden dienen Platinbleche. Die Stromdichte beträgt auf 100 qcm 6 bis 12 Amp., die Spannung 5 bis 6 Volt. Die Dauer der Elektrolyse beträgt 12 bis 24 Stunden. Eine Kühlung der sich erwärmenden Flüssigkeit ist unnöthig, im Gegentheil bewirkt die Wärme nur einen schnelleren Reaktionsverlauf.

Die Gewinnung des Reaktionsproduktes (cf. Elbs, Z. f. Elektroch. 2. 472) richtet sich je nach den Umständen (Ber. 27 S. 1927).

In manchen Fällen, wie z. B. beim Nitrobenzol, scheidet sich schon während der Elektrolyse das Sulfat des Reaktionsproduktes in krystallisirtem Zustande aus. Man braucht dann nur den Inhalt der Thonzelle an der Saugpumpe über langfaserigem Asbest unter Anwendung einer Siebplatte abzufiltriren und den mit konzentrirter Schwefelsäure durchtränkten Niederschlag auf einem Thonteller abzupressen. Die direkte Abscheidung des Reaktionsproduktes erfolgt manchmal nicht sofort, sondern erst nach längerem Stehen an einem kühlen Orte. In einem derartigen Falle, wie z. B. beim ana-Nitrochinolin, giesst man nach beendeter Elektrolyse den Inhalt der Thonzelle in ein Becherglas und lässt dieses einige Zeit, mindestens über Nacht, im Keller oder besser im Eisschranke stehen. Die filtrirte schwefelsaure Lösung kann bei einer weiteren Reduktion zum Lösen des Nitrokörpers von neuem benutzt werden, wodurch die Ausbeute wesentlich erhöht wird.

Bei anderen Körpern scheidet sich das Reaktionsprodukt erst dann ab, wenn man die schwefelsaure Lösung mit Eis verdünnt. Man giebt dann auf 150 Thle. Schwefelsäure zunächst 10 bis 20 Thle. Eis hinzu und lässt einige Stunden im Eisschranke stehen. Erfolgt keine Abscheidung eines festen Körpers, so werden noch 20 Thle. Eis hinzugefügt. Auf diese Weise erhält man z. B. bei o- und m-Nitrobenzoësäure die entsprechenden Amidophenolderivate.

Wieder andere Körper scheiden auch unter diesen Verhältnissen sich nicht ab; dann verfährt man zunächst so, dass man die schwefelsaure Lösung mit ihrem 2 bis 4fachen Volum Wasser verdünnt, oder

dass man sie auf die entsprechende Menge grob zerstossenes Eis giesst. Die Reduktionsprodukte des p-Nitrotoluols und des o-Nitrochinolins scheiden sich auf diese Weise direkt in schön krystallisiertem Zustande ab.

Versagen alle diese Methoden, so muss man seine Zuflucht zum Neutralisiren nehmen. Dies führt am leichtesten zum Ziele, wenn man es mit Körpern von nur schwach sauren Eigenschaften zu thun hat. Man verdünnt dann die schwefelsaure Lösung mit ungefähr ihrem 10fachen Volumen Wasser und führt bis zur alkalischen Reaktion feste Krystallsoda hinzu. Die Reaktionsprodukte scheiden sich bei dieser Operation in manchen Fällen in festem Zustande ab, z. B. beim Bromnitrobenzol, Bromnitrotoluol, den meisten Nitrokarbonsäureestern etc., in anderen Fällen bleibt die Substanz in der Flüssigkeit gelöst und muss mit Aether ausgeschüttelt werden, z. B. bei der m-Nitrobenzoësäure. Mitunter ist es zweckmässiger, statt der Soda Natriumbikarbonat zur Neutralisation zu verwenden. Auch kann man zunächst die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Soda und den Rest mit Bikarbonat neutralisiren.

Hat man es mit Reduktionsprodukten zu thun, welche in Wasser leicht löslich sind und sich mit Aether nicht ausschütteln lassen, so neutralisirt man die Schwefelsäure mit Calcium-, Baryum- oder am zweckmässigsten mit Bleikarbonat. Die mit viel Wasser verdünnte Lösung wird unter Umrühren an der Turbine so lange mit Bleikarbonat, das mit wenig Wasser angerührt ist, versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Man filtrirt dann schnell an der Saugpumpe das Bleisulfat ab, wobei man vorher den Kolben mit verdünnter Salzsäure beschickt, um die leicht oxydirbaren Amidophenole möglichst schnell in ein beständiges Salz zu verwandeln. Durch Eindampfen der Lösung, welche das Chlorhydrat des Amidophenols enthält, gewinnt man so das reine Reaktionsprodukt. Sowohl beim Neutralisiren wie beim Eindampfen empfiehlt es sich, Kohlendioxyd in die Lösung einzuleiten. Wendet man Bleikarbonat an, so scheiden sich manchmal schon während des Eindampfens prächtige Krystalle aus der heissen Lösung ab; dieselben bestehen oftmals nur aus Bleichlorid; in diesem Falle filtrirt man das Chlorblei nach dem Erkalten der Lösung ab und dampft darauf völlig ein.

Mitunter ist es vortheilhaft, auf eine Isolirung leicht zersetzlicher Amidophenole überhaupt zu verzichten und diese sogleich in Farbstoffe überzuführen. So entsteht aus p-Nitrosodiäthylanilin durch elektrolytische Reduktion in konzentrirter Schwefelsäure p-Amido-m-Oxydiäthylanilin; dasselbe ist sehr löslich und sehr zersetzlich; in Folge dessen führt man dies mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt durch Zugabe von α-Naphtylamin direkt in Nilblau über (D. R. P. 47375). Ebenso sind die Homologen des p-Amido-m-Oxydiäthylanilins sehr zersetzlich und schwer isolirbar und werden zweckmässig in ähnlicher Weise direkt weiter verarbeitet. Charakteristisch für diese Reduktionsprodukte ist übrigens ihr Verhalten gegen Ammoniak. Versetzt man z. B. die mit Wasser verdünnte Reaktionslösung des p-Nitrosodimethyl- oder Diäthylanilins mit überschüssigem Ammoniak, so färbt sich die Lösung an der Luft tief blau und nach kurzer Zeit scheiden sich metallisch glänzende Krystalle des asymmetrischen Dimethyl- bezw. Diäthyldiamidochinoxazons aus (Möhlau, Ber. 25. 1061).

In derselben Weise entsteht das Naphtazarin, Dioxynaphtochinon $C_{10}H_4O_2(OH)_2$ durch Elektrolyse von $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin in konzentrirter Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 79406) bei 130° mit Strömen einer Dichte von D_{100} = 15 Amp. Sobald kein unverändertes Dinitronaphtalin mehr vorhanden ist, giesst man die Reaktionsflüssigkeit in Eiswasser und filtrirt von ungelösten Bestandtheilen ab. Das Filtrat enthält ein Zwischenprodukt (D. R. P. 76922), welches durch einstündiges Kochen in Naphtazarin übergeht. Dasselbe scheidet sich beim Erkalten der Lösung in äusserst reiner Form ab, wird abfiltrirt und am besten in Teigform zum Färben und Drucken entweder als solches oder in Form seiner löslichen Verbindung mit Sulfiten verwendet (Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 41518). Von Wichtigkeit ist, dass auch das direkte Nitrirungsprodukt von Naphtalin, welches ein Gemenge von $\alpha_1\alpha_4$ und $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin ist, in derselben Weise zur Naphtazarinbildung vorzüglich geeignet ist, so dass eine Trennung der beiden Isomeren unterbleiben kann.

Von anderen technisch wichtigen Produkten der aromatischen Reihe lassen sich die Saccharine, die Anhydro-o-Sulfaminbenzoësäuren aus den Sulfonamiden elektrolytisch an der Anode darstellen (F. v. Heyden Nachfg., D. R. P. 85491). So geht z. B. o-Toluolsulfonamid

$$C_6H_4<^{CH_{3\,(1)}}_{SO_2NH_{2\,(2)}}$$

in alkalischer Lösung in Saccharin

$$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH$$

über. Zur Darstellung verwendet man eine durch ein Diaphragma in 2 Theile getrennte Zelle, füllt in den Anodenraum eine Lösung von 10 Gewichtstheilen o-Toluolsulfonamid in 100 Gewichtstheilen ca. 4%iger Natronlauge und in den Kathodenraum 15%ige Pottaschelösung. Die Stromstärke soll an der Anode 5490 Amp. pro Quadratmeter, an der Kathode 8600 Amp. pro Quadratmeter bei 5 Volt Spannung betragen. Während der Elektrolyse muss man ab und zu etwas Natronlauge zugeben, um das Ausfallen von Amid zu verhindern. Nach Beendigung der Elektrolyse fällt man mit Salzsäure und löst das Imid durch Sodalösung aus dem Niederschlage, aus welcher Lösung es dann mit Salzsäure wieder gefällt wird.

Ebenso lassen sich Derivate und Homologe des Saccharins herstellen.

Auch in den Farbenfabriken hat man den elektrischen Strom hier und da bereits zur Farbstoffbildung herangezogen. Da ist zunächst das Berlinerblau und seine Stammsubstanzen Cyanide und Ferrocyanide zu erwähnen. Die letzteren will Readman (Engl. P. 6621) so darstellen, dass er ein Gemisch der Oxyde und Karbonate der Alkalien und Erdalkalien mit kohlenstoffhaltigem Materiale bezw. von Eisen und Kohlenmaterial elektrisch erhitzt und darauf Stickstoff oder Generatorgas wirken lässt. Er bedient sich zur Ausführung des Verfahrens des umstehend abgebildeten Apparates (Fig. 213). Der Heizraum A befindet sich in einem Eisencylinder B, welcher mit einer

Chamottefütterung *C* und einer Ausfütterung von Kohle *D* versehen ist. Auf dem Deckel *E* sind die Fülltrichter *K* und eine mit Porzellan- und Asbestisolation *F* versehene Oeffnung für den Kohlestab *G* angebracht. Die unteren Enden der Fülltrichter stehen mit den zum Einleiten von Stickstoff oder Generatorgas bestimmten Röhren *H* in Verbindung. Der Kohlestab *M* wird durch die Bodenplatte *P* in den Tiegel geführt. Die fertige Schmelze fliesst bei *Q* aus und in den Behälter *R*, die beide, um den Zutritt der Luft zu verhindern, durch das Gehäuse *S* gedeckt sind, welches mit Schaulöchern *U* versehen ist. Auch der Tiegel hat ein Schauloch *U*; aus *T* entweichen die Abgase.

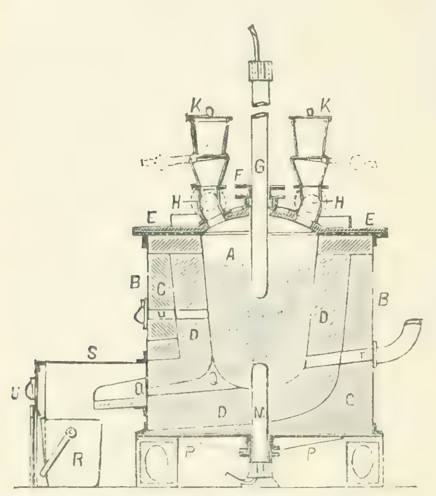


Fig. 213. Apparat zur Darstellung von Cyaniden und Ferrocyaniden.

Um nun Berlinerblau darzustellen, fällt Goebel (Engl. P. 14089) eine Lösung von Ferrocyankalium mit Ferrosalzlösungen; den Niederschlag bringt er in Wasser und giebt die Aufschwemmung in den Anodenraum eines elektrolytischen Zersetzungsgefässes, das mit 1 bis 20% einer Mineralsäure enthaltendem Wasser gefüllt ist. Unter der Einwirkung des Stromes erhält er verschiedene Farbennuancen, namentlich ein sehr schönes Blau. Man unterbricht die Elektrolyse, sobald das Filtrat einer Probe einen röthlich-violetten Schein zeigt. Lässt man den Strom noch länger einwirken, so erhält man ein dunkles Grün. Um den Wasserstoff unschädlich zu machen, dienen Zusätze von Mangansuperoxyd oder organischen Verbindungen.

Leitet man durch die wässerige Lösung eines Anilinsalzes unter Benutzung von Platin- oder Kohleelektroden den elektrischen Strom, so bildet sich an der Anode ein indigoblauer Niederschlag, der vorzugsweise aus Anilinschwarz $(C_6H_5N)_x$ besteht. Dasselbe kann durch Behandeln mit Wasser und Alkohol von anderen Farbstoffen befreit und als sammetschwarzes Pulver erhalten werden. Es ist bekannt, dass in den seltensten Fällen die Darstellung von Anilinschwarz in den Farbenfabriken vorgenommen wird, dass man es vielmehr in der Regel auf der Faser erzeugt; in ähnlicher Weise soll auch das elektrisch gebildete Anilinschwarz zur Verwendung kommen. Man sulfurirt dazu den Farbstoff und löst die Sulfosäure in Alkalilauge; durch elektrolytischen Wasserstoff werden die blauvioletten Lösungen entfärbt, worauf man das so gebildete „Anilinweiss“ als Küpe benutzt [1]. In ähnlicher Weise entstehen durch Behandlung mittelst des elektrischen

[1]) Göppelsröder, Etudes électroch. du dérivés du benzol. Mulhouse 1876; Elektrolyt. Darstellung der Farbstoffe. Reichenberg i. B. 1885; Farbelektrische Mittheilungen. Mülhausen 1889; Studien über die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung, Veränderung und Zerstörung der Farbstoffe in Gegenwart oder Abwesenheit vegetabilischer oder animalischer Faser. Mülhausen 1891 u. a. m.

Stromes aus Lösungen der Toluidine, Alkylaniline, des Diphenylamins und p-Phenylendiamins gelbe, braune, rothe, violette und blaue Farbstoffe.

Nach Göppelsröder ist der elektrische Strom auch befähigt, Substitutionen zu veranlassen; so soll Fuchsin methylirt werden, wenn man es in wässerig-methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Jodkalium längere Zeit elektrolysirt.

Alizarin

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{OH\,1}_{OH\,2}$$

und Purpurin

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H\begin{matrix}\diagup OH\,1 \\ -OH \\ \diagdown OH\,4\end{matrix}$$

entstehen bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemisch von Antrachinon und geschmolzenem Aetzkali an der Kathode.

Ebenfalls an der Kathode geht die Bildung der Indigoküpe vor sich.

Triphenylmethanfarbstoffe erhält die Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. 84 607) auf elektrochemischem Wege, indem sie diejenigen Nitroleukokörper der Triphenylmethanreihe, welche eine Nitrogruppe in p-Stellung zum Methanreste erhalten, bei Gegenwart von Säuren elektrolytisch reduzirt. So verwendet sie zur Farbstoffbildung p-Nitrodiamidotriphenylmethan; p-Nitrodiamido-o-ditolylphenylmethan; p-Nitrotetramethyl- (bezw. tetraätyl-)-diamidotriphenylmethan; p-Nitrodimethyl- (bezw. diäthyl-)-diamido-o-ditolylphenylmethan; p-Nitrodimethyl- (bezw. diäthyl-)-dibenzyldiamidotriphenylmethandisulfosäure; p-Nitrodibenzyldiamido-o-ditolylphenylmethandisulfosäure.

Man gewinnt z. B. p-Rosanilin

$$\begin{matrix}H_2NC_6H_4 \\ H_2NC_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4NH_2 \\ OH\end{matrix}$$

durch elektrolytische Reduktion von 10 Thln. p-Nitrodiamidotriphenylmethan in 50 Thln. konzentrirter Schwefelsäure unter Anwendung eines Thondiaphragmas und von Strömen von 3 Ampère Dichte und 6 Volt Spannung. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, dass sich das mit Natriumacetat ausgefällte Reaktionsprodukt in Wasser vollkommen klar löst. Dann wird der Zelleninhalt mit 0,5 Thln. Wasser verdünnt, von etwa ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und die Farbbase vorsichtig mit Ammoniak ausgefällt.

O. Fischer's Paranitrobittermandelölgrün wird in derselben Weise durch elektrolytische Reduktion von 10 Thln. p-Nitrotetramethyl-(äthyl-)-diamidotriphenylmethan in 50 Thln. konzentrirter Schwefelsäure oder 50%iger Essigsäure erhalten. Die Reduktion wird so lange fortgesetzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe, mit Natriumacetat versetzt, keine unveränderte Nitrobase an Aether abgiebt. Dann wird die Lösung mit 2 bis 3 Thln. Wasser versetzt, event. filtrirt, und der Farbstoff mit Natriumacetatlösung und Kochsalz gefällt. Seine

Reinigung geschieht durch das Acetat, welches aus verdünnter Essigsäure in schönen, grün schimmernden Nädelchen krystallisirt.

Ein dunkelvioletter Farbstoff wird in derselben Weise aus p-Nitrodibenzyldiamidoditolylphenylmethandisulfosäure in konzentrirter Schwefelsäure erhalten.

Farbstoffe der Methylenblaugruppe, obenan das Methylenblau

$$N \begin{cases} C_6H_3 - N = (CH_3)_2 \\ \qquad\qquad > S \\ C_6H_3 = N = (CH_3)_2 \\ \qquad\qquad \diagdown \\ \qquad\qquad\quad Cl \end{cases}$$

werden durch Elektrolyse einer Schwefelwasserstoff enthaltenden Lösung von p-Amidodimethylanilin und analogen Körpern in verdünnter Schwefelsäure und Oxydation der zunächst entstehenden Leukoverbindungen erhalten (D. R. P. 31852).

Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. 85390) hat durch elektrische Oxydation eine Reihe von gelben Beizenfarbstoffen aus aromatischen Oxykarbonsäuren wie symmetrischer Dioxybenzoësäure, Gallussäure, Tannin, Gallaminsäure, Gallanilid, Protokatechusäure, β-Resorcylsäure, den drei Oxybenzoësäuren, der Kresotinsäure (vom Smp. 172°) dargestellt, die als Paste zur Verwendung kommen.

Man suspendirt z. B. symmetrische m-Dioxybenzoësäure in dem vierfachen Gewichte Schwefelsäure von 50° Bé. und elektrolysirt bei gutem Umrühren und Kühlen auf 10 bis 20° C. an der Anode mit Strömen einer Dichte von $D_{100} = 20$ Ampère und einer Spannung von 8 Volt; dann erhält man einen gelben Beizenfarbstoff, welcher auf chrom- und thonerdegebeizter Wolle sehr schöne und echte gelbe Töne liefert und auch auf thonerdegebeizter Baumwolle ein schönes Gelb erzeugt.

Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel führt die gelben alkalischen Reduktionsprodukte der p-Nitrotoluolsulfonsäure — Azoxy- Azo-, Dinitrostilbendisulfoderivate — durch Elektrolyse an der Kathode in Orangefarbstoffe über, indem sie die Elektrodenräume durch ein Diaphragma trennt und beide mit verdünnten Lösungen von Soda, Alkali oder Erdalkalihydrat anfüllt; der Kathodenraum enthält ausserdem die gelbe Azoxy- etc. Verbindung. Die Kathoden bestehen aus Platin, Nickel, Eisen oder Kohle, und das Bad wird auf 98 bis 100° gehalten; bei Anwendung von Quecksilber als Kathode genügt eine Temperatur von 40 bis 60°. Die günstigste Stromdichte liegt zwischen 5 bis 15 Ampère pro Quadratmeter. Die Elektrolyse ist beendet, wenn eine Probe nach dem Verdünnen mit der 20 bis 30fachen Menge Wasser auf Filtrirpapier einen rothen, von gelben Schattirungen freien Fleck giebt. Bei länger fortgesetzter Einwirkung werden die Orangefarbstoffe zerstört, und es entsteht Diamidostilbendisulfosäure.

Es versteht sich von selbst, dass man da, wo der elektrische Strom zur Farbstoffbildung geeignet ist, ihn häufig direkt zum Färben auf der Faser wird verwenden können; da andererseits unter dem Einflusse der Stromwirkung auch Farbstoffe zerstört werden, so kann man

durch geeignete Vorkehrungen mit Hülfe der Elektrolyse die mannigfachsten Aufgaben in der Färberei, Druckerei etc. lösen.

Von natürlichen Farbstoffen wird das im Campecheholz als Glukosid enthaltene Hämateïn $C_{16}H_{12}O_6$ elektrolytisch gewonnen (Fölsing, D. R. P. 80036). Vortheilhaft bedient man sich zu seiner Darstellung des geklärten „Blauholz"extraktes, welches man unter Anwendung von Nickelelektroden bei 12° mit Strömen von 12 Ampere und 60 Volt eine halbe Stunde lang an der Anode elektrolysirt, worauf man im Vakuum auf 25° Bé. eindampft. Bei langsamer Abkühlung krystallisirt dann das Hämateïn zum grossen Theile aus.

In ganz ähnlicher Weise wird auch das Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5$ aus Rothholz dargestellt.

Von anderen ringförmigen Körpern wird das Piperidin vortheilhaft durch elektrolytische Reduktion von Pyridin nach der Methode von F. B. Ahrens dargestellt. Ebenso lassen sich die homologen Piperidine aus den entsprechenden Pyridinen leicht gewinnen. Dieselbe Reaktion gestattet auch die glatte Ueberführung von Chinolinbasen in ihre Hydroverbindungen (E. Merck, D. R. P. 90308).

Die Nitrochinoline gehen nach Gattermann's Arbeitsweise in gewöhnlicher Weise in Oxyamidochinoline über (Farbenfabriken vorm. Fr. Baeyer & Co., D. R. P. 80978).

Zuckerfabrikation.

Der elektrische Strom ist mehrfach herbeigezogen worden, um den Rübensaft der Rohzuckerfabriken vorzureinigen. Die meisten in dieser Hinsicht gemachten älteren Vorschläge haben Erfolge nicht aufzuweisen gehabt, dagegen hat ein elektrisches Reinigungsverfahren von Behm, Dammeyer & Schollmeyer (D. R. P. 76853) nach den darüber bekannt gewordenen Betriebsresultaten entschiedene Erfolge aufzuweisen. Nach diesem Verfahren wird der Saft von der Diffusion mit einer gewissen Menge Kalk alkalisch gemacht und in zwei Vorwärmer gebracht; in dem zweiten erhält er eine Temperatur von 72 bis 75° und tritt nun in das elektrische Scheidegefäss; in diesem sind sieben Zink- oder Aluminiumelektroden eingehängt, welche etwa 80 cm in den Saft hineinragen. Die Zelle ist ein eiserner, viereckiger Kessel, der durch eine Scheidewand in zwei Theile getheilt ist, von denen jeder 1500 l Rauminhalt hat. Die beiden Abtheilungen werden abwechselnd mit dem Safte gefüllt, der dann während 10 Minuten mit einem Gleichstrom von 50 bis 60 Ampère, entsprechend einer Stromdichte von 7 bis 14 Ampère pro Quadratmeter, und 6 bis 8 Volt elektrolysirt wird. Dabei bildet sich an der Kathode ein gelatinöser, grünlich-grauer Niederschlag, mit dessen Dicke sich der Widerstand mehr und mehr vergrössert, weshalb alle 8 Tage der Strom zur Reinigung umgekehrt wird, wobei die sich entwickelnden Gase die Niederschlagsschicht ablösen. Der elektrisch behandelte Saft wird filtrirt und mit Kalk geschieden. Die Kosten der Einrichtung beschränken sich auf 2 bis 3 Tröge aus Eisenblech; der Verbrauch an Elektrodenmaterial soll nicht in Betracht kommen.

Die von Dammeyer in der Zuckerfabrik Ottleben mit diesem Verfahren in der Campagne 1894/95 angestellten Betriebsversuche er-

gaben, dass man an Kalk bedeutend spart, indem man mit 2 % als Zusatz zur Scheidung vollkommen ausreicht, und dass man ganz erheblich bessere Füllmassen gewinnt (die Betriebsresultate sind in der Elektrochem. Zeitschr. 1895. **2.** 34 veröffentlicht).

Auch in der Zuckerfabrik Stepanowska hat man das Verfahren von Schollmeyer & Huber mit Erfolg angewendet (A. Baudry, Oest. Zucker. **1896.** 238 und Schollmeyer, Elektroch. Zeitschr. **1897.** 79). Man arbeitet dort folgendermassen: Der Diffusionssaft gelangt nach Austritt aus dem Messgefässe in einen Schnitzelfänger, erhält dann eine Zugabe von 0,25 % Kalk und wird auf 80° erwärmt. Der dadurch abgeklärte Saft wird elektrolysirt. Um den durch Ablagerung von Schlamm auf den Kathoden gebildeten Widerstand zu beseitigen, wechselt man von Zeit zu Zeit die Stromrichtung und bewirkt dadurch die Abstossung des Niederschlages. Der ins Elektrodenreservoir gelangte schwarzrothe Saft fliesst nach 15 bis 20 Minuten mit schön gelblicher Farbe zur Saturation. Von dieser Station ab offenbart sich die Wirkung der elektrischen Behandlung, indem die gewöhnlich benöthigte Menge Kalk um 40 bis 50 % herabgesetzt werden kann und die Saturation viel schneller und leichter erfolgt. Mit derselben Kesselzahl kann man ferner ohne Mühe die Arbeit um 25 bis 30 % erhöhen und die Menge des zum Unterdrücken des Schaumes nöthigen Fettes kann um 60 bis 70 % herabgesetzt werden. Für die tägliche Verarbeitung von 4095 hl Rüben ist ein Strom von 5,5 Volt und 850 Ampère erforderlich. Die Wirkung der Elektrolyse erstreckt sich wesentlich auf die organischen und namentlich auf die stickstoffhaltigen Substanzen, die in fast dreifacher Menge gegen die gewöhnliche Saftreinigung gefällt werden.

Ein sehr ähnliches Verfahren wie das oben beschriebene wollen P. H. van der Heyde und O. Lugo in Anwendung bringen (Oesterr. Pat. vom 24. März 1894). Sie erhitzen den Diffusionssaft auf 95° und bringen ihn dann in flache Behälter mit Aluminiumelektroden bezw. mit Anoden aus Aluminium und Kathoden aus Kohle oder einem anderen, keine Nebenwirkung ausübenden Materiale. Die Stromspannung soll 4 bis 5 Volt, die Reaktionsdauer 5 bis 10 Minuten betragen.

Ein etwas sehr viel versprechendes Verfahren, über welches aber Betriebsresultate nicht bekannt geworden sind, haben Javaux, Gallois und Dupont ausgearbeitet (l'Electricien 1894. **207.** 394). Dasselbe will sämmtlichen Zucker des Saftes als weisse Waare gewinnen, ohne zur Behandlung mit Kohlendioxyd schreiten zu müssen und ohne Rückstände und Melasse zu erhalten. Danach wird der Saft mit Kalk oder Baryt versetzt und auf 85 bis 90° C. erhitzt; die so behandelten Säfte müssen schwach alkalisch sein, um Inversion zu vermeiden und gleichzeitig eine Menge organischer Verunreinigungen auszufällen. Man filtrirt und elektrolysirt in folgender Weise. Die filtrirten Säfte fliessen in Abtheilungen, welche durch poröse Diaphragmen gebildet werden. Die Abtheilungen für die Säfte sind von den Abtheilungen für Wasser getrennt. Die Anoden tauchen in den Zuckersaft. Sie bestehen aus Platten von Oxyden des Mangans oder Aluminium für eine Reihe von Bottichen und aus Bleiplatten für eine zweite Reihe, in welche der Saft gelangt, nachdem er die erste Serie passirt hat. Die Kathoden der mit Wasser gefüllten Abtheilungen können aus Kohle, Eisen oder anderen in Alkalien unlöslichen Stoffen bestehen.

Unter der Wirkung des Stromes werden die fremden Beimengungen zersetzt; die frei gewordenen Säuren werden durch die Anodenmaterialien gebunden, während die basischen Bestandtheile in die Kathodenräume wandern.

Es ist sehr vortheilhaft, die Säfte zuerst mit Manganoxydanoden zu behandeln, weil die ersten durch den Strom in Freiheit gesetzten Säuren mit diesen Anoden vollkommen unlösliche Verbindungen bilden. Andererseits ist das leicht zu regenerirende Blei am Schlusse der Elektrolyse von grossem Vortheile.

Nach Beendigung der Elektrolyse lässt man den Saft von dem Bleiniederschlage ab, filtrirt ihn und giebt, falls sich noch Spuren von Blei in dem Safte finden sollten, Phosphorsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, wobei Bleiphosphat ausfällt. Die überschüssige Phosphorsäure wird durch Kalk entfernt. Nach Filtration geht die weitere Verarbeitung des Saftes ihren gewöhnlichen Gang.

Man hat versucht, die Schlempekohle, welche in den Melasseentzuckerungsfabriken als letztes Produkt des Prozesses gewonnen wird und welche wesentlich aus Kaliumkarbonat und Natriumkarbonat neben geringeren, aber doch beträchtlichen Mengen von Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und wenig Kaliumphosphat besteht, durch Elektrolyse an Kaliumkarbonat anzureichern (Z. f. Elektroch. **1896**. 573). Das gelingt in der That und zwar vorzugsweise auf Kosten des Chlorkaliums, aber der erzielte Effekt steht in keinem Verhältnisse zu dem dafür nothwendigen Aufwand an elektrischer Energie.

Gährungsindustrieen.

Von verschiedenen Seiten wird die Anwendung des elektrischen Stromes in den Gährungsgewerben warm befürwortet, und werden die Erfolge, die dadurch erzielt werden können, sehr hoch angeschlagen, doch hat sich die Praxis, soweit bekannt geworden, demselben gegenüber bisher ablehnend verhalten. So wird es genügen, kurz die Richtung anzudeuten, in der sich die Versuche bis dahin bewegt haben.

Moller (Elektroch. Z. **1895**. 118) beobachtete, dass bei Einwirkung des elektrischen Stromes auf Flüssigkeiten, welche verschiedene Mikroorganismen enthalten, unter bestimmten Umständen nur eine bestimmte Gattung derselben lebensfähig bleibt. Man kann auf diese Weise Hefe nicht nur frei von Verunreinigungen erhalten, sondern auch durch Anwendung einer bestimmten, stets gleichen Stromstärke die gewünschte Hefeart dauernd erzielen und vor Degeneration schützen. Zu dem Zwecke wird die Maische nach dem Verzuckerungsprozesse direkt auf die Anstelltemperatur von 15 bis 18° C. abgekühlt, während man gleichzeitig einen Strom bis zu 5 Ampère, je nach Konzentration der Maische, einwirken lässt. Sehr vortheilhaft erwiesen sich dabei Aluminiumplatten als Anoden, da Aluminiumsalze günstig für die Hefeernährung sein sollen. Die zur Anstellung dienende Mutterhefe wird ebenfalls mit einem Strome von der für die bestimmte Hefeart passenden Stärke elektrisch behandelt, indem das Metallgefäss in den positiven Stromkreis eingeschlossen wird. Man lässt den Strom so lange wirken, bis alle fremden Fermente in der Hefe getödtet sind, wobei bei 5 Ampère

Stromstärke meistens ca. 15 Minuten erforderlich sind. Die sodann reine Hefe wird mit gekühlter Maische vorgestellt und während der sofort eintretenden rapiden Hefevermehrung noch mit demselben Strom behandelt. Dadurch soll eine grosse Menge reiner und kräftiger Hefe erzeugt werden, welche, der übrigen Maische zugesetzt, in dieser eine reine Gährung und rasches Hefewachsthum erzeugt. Im weiteren Verlaufe soll man dann eine absolut spaltpilzfreie Hefe von einer ganz bestimmten, immer gleichen spezifischen Form, welche in der Hauptmaische nur eine reine, günstig verlaufende Gährung erzeugen kann, erhalten. Bei Anwendung dieses Verfahrens fällt die Säuerung fort; Nebengährungen treten nicht ein, so dass die Ausbeute steigt; die Gährung verläuft normal ohne Schaumbildung; Lüften ist in Folge der Sauerstoffentwickelung an der Anode überflüssig, und der entstehende Alkohol ist frei von Fuselölen.

Weiter soll der elektrische Strom — Gleichstrom und Wechselstrom — zur Entfuselung des Alkohols brauchbar sein. Man hat auch vorgeschlagen, den Rohsprit mit Natriumbisulfit zu versetzen und auf diese Lösung Wechselströme einwirken zu lassen. Die dabei entstehende schweflige Säure soll dann auf die Aldehyde und Ketone reduzirend einwirken. Nach Versuchen des Verfassers ist eine Entfuselung des Rohsprits durch Gleichstrom völlig aussichtslos, da der Aethylalkohol viel leichter der Oxydation durch den Strom anheimfällt als die Fuselöle.

Auch bei der Kellerbehandlung der Weine soll sich der elektrische Strom bewähren, indem er rasch Bouquet entwickelt und jungen Weinen den Charakter älterer Jahrgänge verleiht. Gleichzeitig soll eine Sterilisation der Weine durch Tödtung der Bakterien erfolgen (D. R. P. 58137 und 58639); endlich soll auch der Säuregehalt der Weine durch elektrische Behandlung herabgedrückt werden.

Der praktische Erfolg aller dieser viel versprechenden Vorschläge bleibt aber noch abzuwarten.

Ahrens.

Register.

